EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR DYNAMIK UND ENERGETIK VON EXZESSELEKTRONEN IN FLÜSSIGEM UND GASFÖRMIGEM ÄTHAN UND FLÜSSIGEM TETRAMETHYLSILAN

Drift- und Photoionisationsmessungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Vorgelegt von
Walter Döldissen
aus Vilsendorf bei Bielefeld

1980

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR DYNAMIK UND ENERGETIK VON EXZESSELEKTRONEN IN FLÜSSIGEM UND GASFÖRMIGEM ÄTHAN UND FLÜSSIGEM TETRAMETHYLSILAN

Drift- und Photoionisationsmessungen *

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Vorgelegt von
Walter Döldissen
aus Vilsendorf bei Bielefeld

* gleichzeitig veröffentlicht als Interner Bericht des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung mit der Nummer HMI - B 317

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Privatdozent Dr. W. F. Schmidt

2. Gutachter: Professor Dr. W. v. Oertzen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1980

Experimental Investigation on the Dynamics and Energetics of Excess Electrons in Liquid and Gaseous Ethane and in Liquid Tetramethylsilane - Measurements of Drift Velocities and Photo Ionization

by

Walter Döldissen

Doctoral Thesis, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin

and

Report No. HMI-B 317 (1980) of Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH

Abstract

The excess electron mobility in liquid ethane was measured under orthobaric conditions as a function of temperature and electric field strength up to the critical temperature of 305.33K. The low field mobility was found to rise strongly with temperature and exhibits a maximum value of 44 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ at two degrees below the critical temperature. At temperatures above 260K the electron drift velocity shows a sublinear field dependence at high values of the electric field strength.

These observations lead to the supposition that in liquid ethane a transition from transport via localized states to transport in extended states occurs.

Measurements were also performed in fluid ethane at densities from 2.4 to 12.45 mol l^{-1} and temperatures from 290 to 340K. On isochores in the vicinity of the critical density, an increase of the low field mobility with temperature was observed. This effect was found to disappear both at low (ρ = 2.5 mol l^{-1}) and high densities ($\rho \geq 9.2$ mol l^{-1}). In this density range we found a sublinear field dependence of the drift velocities at high field strengths. The critical velocity connected with the appearance of hot electrons was observed to decrease with higher densities indicating a smaller fractional energy transfer in electron molecule collisions.

A compilation of electron mobilities in gaseous and liquid ethane shows that up to densities of ρ = 9.5 mol l^{-1}, $\mu \sim n^{-1}$ is fulfilled if temperature effects are ignored. At intermediate densities (ρ = 9../.16mol l^{-1}) a density dependence of $\mu \sim \rho^{-5}$ is found followed by a stronger mobility decrease towards the triple point.

Positive ion mobilities measured under orthobaric conditions followed Walden's rule.

In liquid tetramethylsilane at 296K the excess electron drift velocity was studied as a function of the electric field strength up to 2.2 x 10^5V cm^{-1}. The drift velocity was found to reach a saturation value of v_s = 7.8 x 10^6cm s^{-1} at field strengths above 1.8 x 10^5 V cm^{-1}. These findings are discussed on the basis of the hot electron theory and it is concluded that excitation of skeletal vibrations of energy 0.04eV leads to the observed saturation.

Intrinsic photo conductivity of liquid tetramethylsilane was observed in the wave length region from 110 to 150nm. The photo ionization threshold E_G has been determined to be 8.1eV.

INHALT

Seite

1. Einleitung 1

1.1 Historische Vorbemerkung 1
1.2 Wechselbeziehungen zu benachbarten Gebieten 4

2. Überblick über Untersuchungen an Exzeßelektronen 6

2.1 Ladungsträgererzeugung 6
2.2 Strahleninduzierte Leitfähigkeit 12
2.3 Impulsleitfähigkeit und Beweglichkeit 14
2.4 Überblick über Ergebnisse zur Elektronenbeweglichkeit 19

3. Theoretische Grundlagen 23

3.1 Die Struktur des elektronischen Energiespektrums in nichtpolaren Flüssigkeiten 24

3.1.1 Die Anwendung des Bändermodells 24
3.1.2 Die unterste Energie der Leitungsbandzustände, V_o 26
3.1.3 Die Ionisationsenergie in nichtpolaren Flüssigkeiten 32
3.1.4 Deformationspotentiale 38
3.1.5 Lokalisierte Zustände 39

3.2 Die Beweglichkeit quasifreier Elektronen 45

3.2.1 Beweglichkeitsformeln 45
3.2.2 Beweglichkeitsverlauf im Dichtebereich der Flüssigkeit 54
3.2.3 Hochfeldverhalten der Driftgeschwindigkeit 61

3.3. Die Beweglichkeit lokalisierter Elektronen 66

4. Aufgabenstellung 73

5. Experimenteller Teil 77

5.1 Probenpräparation 77
5.2 Beweglichkeitsmessungen 85

5.2.1 Meßmethode und experimenteller Aufbau 85
5.2.2 Nachweis des Leitfähigkeitsimpulses 87
5.2.3 Meßzelle 88

5.2.3.1 Elektrische Eigenschaften 91
5.2.3.2 Signalform 98
5.2.3.3 Mechanische Konzeption der Zelle und Reinigung der Komponenten 104

5.2.4 Empfindlichkeit und Genauigkeit der Meßmethode 107
5.2.5 Messung und Einstellung der thermodynamischen Zustandsgrößen 109

5.3 Experimente zur Photoleitfähigkeit 113

5.3.1 Meßmethode 113
5.3.2 Photoleitfähigkeitsmeßzelle 113
5.3.3 Strahlungsquelle 116

6. Ergebnisse und Diskussion 120

6.1 Driftmessungen in Äthan 120

6.1.1 Messungen in der gesättigten Flüssigkeit 120
6.1.2 Ionenbeweglichkeit 127
6.1.3 Elektronenbeweglichkeit in fluidem Äthan 130

6.1.3.1 Nullfeldbeweglichkeiten 131
6.1.3.2 Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldstärken 145

6.1.4 Schlußbemerkung 158

6.2 Leitfähigkeitsmessungen an Exzeßladungsträgern in flüssigem Tetramethylsilan (TMS) 160

6.2.1 Driftmessungen in TMS 160
6.2.2 Photoleitfähigkeitsmessungen in TMS 165

6.2.2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik 165
6.2.2.2 Spektraler Verlauf des Photostromes 170

6.2.3 Schlußbemerkung 174

7. Zusammenfassung 178

Literaturverzeichnis

Anhang: Driftgeschwindigkeitsdaten für Äthan

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548910_0020

1. EINLEITUNG

1.1 Historische Vorbemerkung

Schon zwei Jahre nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen und ihrer ionisierenden Wirkung in Gasen beobachtete J.J.Thomson [1.1] 1897 strahleninduzierte Leitfähigkeit in Vaselinöl. In engem Zusammenhang mit der Anfang dieses Jahrhunderts einsetzenden Erforschung der Radioaktivität erfolgte das Studium der Wechselwirkungen der neuen Strahlen mit dielektrischen Flüssigkeiten [1.2, 1.3]. In einer Reihe von Arbeiten entwickelte Jaffé in den Jahren 1908-1913 die Theorie der Kolonnenionisation [1.4], die ihre Bedeutung für das Verständnis der Ladungsträgererzeugung, -diffusion und -rekombination entlang der Bahn eines ionisierenden Teilchens bis heute behalten hat. Mit den umfangreichen Untersuchungen Adamczewskis [1.5] über Erzeugung, Rekombination und Transport von Ladungsträgern in organischen Flüssigkeiten hatte das neue Arbeitsgebiet Ende der 30er Jahre einen umfassenden Kenntnisstand erreicht.

Ein Markstein in der weiteren Entwicklung war die Entdeckung schneller Ladungsträger in bestrahltem flüssigem Argon durch Davidson und Larsh 1948 [1.6]. Wie die kurz darauf folgenden Untersuchungen von Malkin und Schultz [1.7] bestätigten, mußte es sich dabei um Elektronen handeln; denn mit Driftgeschwindigkeiten von 5-8 $\cdot$ 10^5 cm s^{-1} bei Feldstärken von einigen 10^4 V cm^{-1} wiesen diese Ladungsträger eine um fünf Größenordnungen höhere Beweglichkeit auf als die bis dahin ausschließlich beobachteten Ionen. Die Messungen an injizierten oder strahleninduzierten Exzeßelektronen in flüssigem Argon von Schnyders, Meyer, Rice [1.8, 1.9] und Miller, Howe, Spear [1.10] ergaben hohe Werte der Driftbeweglichkeit ($\mu \simeq 500$ cm^2 $V^{-1}s^{-1}$), zu deren Verständnis angenommen wurde, daß sich die Elektronen ähnlich wie im kristallinen Festkörper in nichtlokalisierten Zuständen befinden und daß die Größe ihrer Beweglichkeit

durch Streuprozesse bedingt ist. Auf der Grundlage dieser Vorstellung schlugen Cohen und Lekner 1967 [1.11, 1.12] eine Theorie vor, die in der Lage war, die in flüssigem Argon in der Nähe des Tripelpunktes gefundene Elektronenbeweglichkeit zufriedenstellend zu beschreiben.

Messungen in flüssigem Helium von Reif und Meyer (1961) [1.13] hatten andererseits Elektronenbeweglichkeiten von nur einigen 10^{-2} $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ergeben. Auch hier konnte, ausgehend von der stark repulsiven Elektron-Atom-Wechselwirkung, ein Modell abgeleitet werden (Jortner, Kestner, Rice, Cohen) [1.14], bei dem das Elektron in einer selbsterzeugten Blase von 10-20 Å Radius lokalisiert wird.

Der Kenntnisstand über Exzeßelektronen in den flüssigen Edelgasen wurde in den Übersichtsartikeln von Jortner [1.15] und Rice [1.16] Ende der 60er Jahre zusammengefaßt. Der Erfolg der Driftmessungen in diesen Substanzen ist zu einem großen Teil darauf zurückzuführen, daß sich flüssige Edelgase mit verhältnismäßig geringem Aufwand von elektronegativen Spuren reinigen lassen, so daß die in nur niedriger Konzentration ($n = 10^5$-10^8 cm^{-3}) erzeugbaren Exzeßelektronen eine genügend lange Lebzeit bezüglich der Anlagerung aufweisen.

Um zu allgemeineren Aussagen über die elektronische Struktur der dielektrischen Flüssigkeiten zu gelangen, waren Messungen in molekularen, insbesondere organischen Substanzen von großem Interesse. Die erforderliche Eliminierung elektronegativer Verunreinigungen bis auf Konzentrationen von einigen 10 ppb (parts per billion, 10^{-9}) bereitet in diesen Flüssigkeiten erhebliche Schwierigkeiten. Erstmals 1968/69 gelang es Tewari und Freeman (in Neopentan) [1.17], Minday, Schmidt und Davis (in n-Hexan) [1.18] und Allen und W.F.Schmidt (in Tetramethylsilan) [1.19], strahleninduzierte bzw. durch Photoeffekt injizierte Exzeßelektronen zu beobachten und

ihre Beweglichkeit zu bestimmen. Seither haben zahlreiche Untersuchungen zu einem komplexen Bild der Zustände und der Kinetik von Exzeßelektronen in dielektrischen Flüssigkeiten geführt. Die Artikel von T.J.Gallagher (1975) [1.20], A.O.Allen (1976) [1.21] und W.F.Schmidt (1976) [1.22] geben einen Überblick über den jeweiligen Kenntnisstand auf diesem Gebiet.

Insbesondere hatte sich ergeben, daß zur weiteren Aufklärung der elektronischen Transportphänomene Beweglichkeitsuntersuchungen über einen möglichst weiten Bereich sowohl der thermodynamischen Zustandsgrößen als auch der elektrischen Feldstärke erforderlich wären. Dieses Programm hatten Jahnke, Meyer und Rice [3.30] für Argon bereits verwirklicht, und Engels* hatte es für Methan gerade in Angriff genommen. Mit der vorliegenden Arbeit sollten Untersuchungen zur Beweglichkeit in Äthan durchgeführt werden, das im Unterschied zu den gerade genannten Substanzen im Bereich höherer Dichten als Flüssigkeit mit niedriger Elektronenbeweglichkeit bekannt war. Vor dem Hintergrund des weit entwickelten Verständnisses über Elektronen in kristallinen Festkörpern einerseits und in Gasen andererseits sollte das Studium der Dichte-, Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit zu einem umfassenderen Bild über den Elektronentransport in der flüssigen und fluiden Phase führen. Zusätzliche Messungen der Driftgeschwindigkeit bei sehr hohen elektrischen Feldstärken sollten Informationen über heiße Elektronen liefern. Dafür wurde flüssiges Tetramethylsilan gewählt, worin Exzeßelektronen eine hohe Nullfeldbeweglichkeit aufweisen. Während sich auf amorphe Festkörper zahlreiche experimentelle Methoden aus der Halbleiterphysik erfolgreich anwenden lassen, beschränken sich die Untersuchungen in den nichtpolaren Flüssigkeiten wegen der geringen erreichbaren Trägerkonzentrationen auf Messungen der Driftbeweglichkeit, der Elektronenaffinität des Mediums und in weniger günstigen Fällen der optischen Absorption lokalisierter Exzeßelektronen. Mit der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, als ergänzende Methode Photoionisationsmessungen einzusetzen, um Informationen über die energetische Lage von Valenz- und Leitungsbandzuständen zu erhalten. Aus experimentellen Gründen sollten diese Untersuchungen ebenfalls an flüssigem Tetramethylsilan erfolgen

1.2 Wechselbeziehungen zu benachbarten Gebieten

Das Interesse an Ladungsträgern in isolierenden Flüssigkeiten geht über das Verständnis der physikalischen Grundlagen hinaus.

Die Elektrotechnik steht vor dem Problem, geeignete Isolationsmedien für die Hochspannungstechnik zu finden, um eine möglichst verlustarme und zuverlässige Übertragung und Verteilung elektrischer Energie zu erreichen. Um die Spannungsbelastbarkeit der technisch verwendeten Substanzen zu optimieren, sind Untersuchungen an einfachen, hochgereinigten Proben zur Aufklärung der mikrophysikalischen Vorgänge beim dielektrischen Durchschlag notwendig. Einen Überblick über dieses Gebiet geben die Berichte der International Conferences on Conduction and Dielectric Breakdown in Liquids [1.23]. Zahlreiche Untersuchungen weisen auf die dominierende Rolle der zu hoher Energieaufnahme befähigten Überschußelektronen beim Durchschlag hin (s. Gallaher [1.20]). Experimente an den einfachen flüssigen Kohlenwasserstoffen eröffnen den Zugang zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften langkettiger Paraffine. Die Erforschung von Polymeren, besonders des Polyäthylens, ist von großer technischer Bedeutung und hat sich zu einem umfangreichen Arbeitsgebiet entwickelt.

In der Hochenergiephysik werden mit flüssigem Argon gefüllte Ionisationskammern eingesetzt [1.24], mit denen sich einzelne Teilchen nachweisen und energetisch bestimmen lassen. Die hohe Beweglichkeit der induzierten Exzeßelektronen erlaubt dabei eine gute Zeitauflösung. Die Entdeckung der Elektronenmultiplikation in flüssigem Xenon [1.25] eröffnete neue Möglichkeiten zum Bau leistungsfähiger Teilchendetektoren.

Flüssige Kohlenwasserstoffe eignen sich wegen ihrer sehr niedrigen Eigenleitfähigkeit als empfindliche Detektormedien in der Dosimetrie (s. [1.22]). Durch geeignete Mischungen läßt sich eine

gute Gewebeäquivalenz über einen weiten Energiebereich der ionisierenden Strahlung erzielen. Die je nach Art der Strahlung ($\alpha, ß, \gamma, n$) spezifische Strom-Spannungs-Charakteristik [1,26] erlaubt Partialdosismessungen in gemischten Strahlungsfeldern.

Flüssigkeiten mit hoher Ionisationsausbeute wie Tetramethylzinn lassen sich als Abbildungsmedium in der Ionographie einsetzen. Die Erwartungen sind dabei unter anderem auf Verfahren mit geringerer Strahlenbelastung der Patienten bei der Röntgendiagnostik gerichtet [1,27].

In der Strahlenchemie und -biologie konzentrieren sich zahlreiche Arbeiten auf das Studium der strahleninduzierten Primärreaktionen. Die Thermalisierung der Exzeßelektronen und ihre Reaktivität bestimmen dabei die ersten Prozesse der Radikalbildung (s. Ausloos [1,28]). Die Aufklärung der Elektronenprozesse am Beispiel einfacher Modellsubstanzen ist in diesem Zusammenhang von großem Interesse.

2. ÜBERBLICK ÜBER UNTERSUCHUNGEN AN EXZESSELEKTRONEN

2.1 Ladungsträgererzeugung

Gereinigte dielektrische Flüssigkeiten weisen Leitfähigkeiten von weniger als $10^{-17}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ auf und sind damit nahezu perfekte Isolatoren. Für entsprechende Untersuchungen müssen die Ladungsträger erst injiziert oder durch Ionisation erzeugt werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über Erzeugungsmethoden, die für Messungen an Exzeßelektronen in dielektrischen Flüssigkeiten gebräuchlich sind (s. auch Gallaher [1.20] und W.F.Schmidt [1.22]).

Für die vorliegenden Untersuchungen stand ein 15 MeV-Linearbeschleuniger zur Verfügung. Damit lassen sich hochenergetische Bremsstrahlungspulse kurzer Dauer ($\tau \gtrsim 2$ ns) herstellen, die sich vorteilhaft zur Ladungsträgererzeugung in Isolatoren für Driftzeitmessungen an Elektronen und Ionen eignen.

Die Wechselwirkung hochenergetischer Röntgen- und Gammastrahlung mit Flüssigkeiten wird im Hinblick auf die strahlenphysikalischen Energiekonversionsprozesse seit Jahrzehnten intensiv untersucht (s. etwa Mozumder [2.1] und Christophorou [2.2]). Die Photonen der Strahlung erzeugen über verschiedene Wechselwirkungen mit den Hüllenelektronen des absorbierenden Mediums (Photoeffekt, Comptonstreuung, Paarerzeugung) hochenergetische Elektronen. Ihr linearer Energietransfer (LET) ist gering (für 1,2 MeV Gammaquanten beträgt er in Hexan 0,5 keV/μm^{-1}), so daß die Primärprozesse homogen über das Volumen der Probe verteilt stattfinden. Die Bahnen der erzeugten schnellen Elektronen weisen in Abständen von einigen μm Ionisationsspuren (spurs) auf, in denen Sekundärelektronen entstehen, die ihre Energie durch ionisierende und anregende Stöße an die Moleküle in der lokalen Umgebung abgeben.

Tabelle 1 - Ladungsträgererzeugung

Erzeugungs-methode	Ionisierendes Agens oder injizierte Teil-chen	Pulsdauer	Dosis [rad]	Ladungsträger-konzentration [cm^{-3}]	Strom [A]	Geometrie der Trägerverteilung	beobachteter Prozeß bzw. Meßgröße	Ref.
gepulster Elektronenbeschleuniger	Bremsstrahlung 10MeV (Low LET)	≥2ns	0,1	$10^{6}...10$		homogene Volumenionisierg.	Drift	a
							transiente d.c. Leitfähigkeit	b
	Elektronen 3-10 MeV	≥1ns	100	10^{13}		inhomogene Volumenionisierg.	Mikrowellen-absorption	c
gepulste Elektronenkanone	Elektronen 50keV	≥10ns		$10^{5}...6$		dünne Schicht (50 µm)	Drift	d
α-Strahler	α, 5MeV (High LET)	kontin.		$10^{2}...5$		dünne Schicht (50 µm)	Driftzeit (mit Shutterelektroden)	e
Feldemission an Spitzen od.Kanten		kontin.			10^{-6}	Stromfäden von der Spitze zur Platte	Driftzeit (mit Shutter) V_o	f
Photoeffekt an Metallelektrode	Photoelektronen 1eV	kontin.			$10^{-9}...-8$	dünne Schicht	Drift	g
Emission aus Tunneldiode (Metall-Oxyd-Metall)	Heiße Elektronen 1eV	kontin.			10^{-10}	dünne Schicht	µ, V_o	h
Biphotonische Ionisierung gelöster Moleküle (TMPD, Anthracen)	UV-Bestrahlung	5ns				homogen im Volumen	Drift	i

a) G.Bakale, W.F Schmidt [2.22]
b) P.H.Tewari, G.R.Freeman [1.17]
c) P.O.Infelta, M.P.de Haas, J.M.Warman [2.15]
d) J.M.L.Engels, Dissertation, TH Delft (1979)
e) L.Meyer, F.Reif, Phys.Rev. 119, 1164 (1960)
f) B.Halpern, R.Gomer, J.Chem.Phys. 51, 1031 (1969)
g) R.M.Minday, T.D.Schmidt, Davis, J.Chem.Phys. 54, 3112 (1971)
h) M.Silver, D.G.Onn, P.Smejtik, K.Masuda, Phys.Rev.Lett. 19, 626 (1967)
i) G.Beck, J.K.Thomas, J.Chem.Phys. 57, 3649 (1972)

In einem spur wird eine Energie von größenordnungsmäßig 100eV deponiert, die zur Erzeugung von zwei bis vier Ionenpaaren in enger räumlicher Korrelation ausreicht. Beim Ionisationsakt verläßt das Elektron sein Mutterion mit einer kinetischen Energie von größenordnungsmäßig 10eV, die durch Anregung elektronischer Übergänge im Medium schnell auf einen Wert der Größenordnung 1eV absinkt. Der weitere Energieabbau erfolgt in elastischen und - durch Anregung von innermolekularen Schwingungen - inelastischen Stößen (s. Magee [2.3]). Der Abstand r, den das Elektron bei der Separation von seinem Mutterion bis zu einer Energieverminderung auf $k_B T$ zurücklegt, heißt Thermalisierungslänge. Das thermalisierte Elektron kann im Coulomb-Feld des Mutterions wieder rekombinieren (Paarrekombination). Onsager [2.4] gibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron der Paarrekombination entkommt, mit

$$p(r) = e^{-r_c/r} \qquad (2.1)$$

an, wobei $r_c = e^2/(4\pi\varepsilon\varepsilon_o k_B T)$ der kritische Abstand ist, bei dem die thermische und die Coulomb-Energie übereinstimmen. Die totale Ausbeute an Ionenpaaren pro 100eV absorbierter Dosis (G_{tot}), die vor der Wirkung der Paarrekombination vorhanden sind, wird durch diesen Prozeß reduziert, und man erhält eine weit geringere Ausbeute an freien Ionenpaaren (G_{fi}). Das sind Ladungsträger, die der Paarrekombination nach Thermalisierung entronnen sind und frei durch die Flüssigkeit diffundieren. Geht man von einer hypothetischen Anfangsverteilung $n_o(r,b)$ der Abstände zwischen den thermalisierten Ionen bzw. Elektronen eines Paares aus, die durch den Parameter b bestimmt ist, dann ist das Verhältnis G_{fi}/G_{tot} gegeben durch

$$G_{fi}/G_{tot} = \int_0^\infty dr\, p(r)\, n_o(r,b) \qquad (2.2)$$

Umgekehrt läßt sich bei bekanntem G_{tot} (aus Messungen in der Gasphase, wo die Paarrekombination durch ein hohes äußeres Feld ausgeschaltet werden kann) und dem beobachteten G_{fi} der Verteilungsparameter b bestimmen. Zur Veranschaulichung sollen Werte aus der Literatur zitiert werden, wobei für $n_o(r,b)$ jeweils eine Gauß-Verteilung angenommen wurde:

Tab.2 - Ausbeute an freien Ionenpaaren (G_{fi}) und Verteilungsparameter b der Thermalisierungslängen

Substanz	T [K]	G_{fi} $[(100eV)^{-1}]$	b [Å]	Ref.	Methode
n-Hexan	297	0,13	67	[2.5]	(a)
Äthan	100		70	[2.6]	(b)
Äthan	183	0,15	140	[2.7]	(a)
Tetramethylsilan	297	0,86	178	[2.5]	(a)
Tetramethylsilan	217		172	[2.8]	(c)

(a): Ausbeute bei hochenergetischer Röntgenbestrahlung

(b): Ausbeute bei Injektion aus einer Photokathode

(c): Abnahme der Rekombinationsfluoreszenz photoionisierter TMPD-Moleküle

Es zeigt sich, daß der Parameter b und damit der mittlere Separationsabstand $\bar{r} = b\sqrt{\pi/4}$ weitgehend unabhängig von der Methode der Elektronenerzeugung sind. Das kann als Hinweis dafür genommen werden, daß die Energiedegradation von einigen eV bis herunter auf $k_B T$ den größten Teil des Thermalisierungsweges ausmacht (s. Abell, Funabashi [2.9]).

Ausgehend von ihrer Anfangsverteilung nach der Thermalisierung beginnen die Ladungsträger zu diffundieren, wobei sie der wechselseitigen Coulomb-Anziehung des Zwillingsions unterliegen. Der zeitliche Verlauf der Ionenverteilung nach der Thermalisierung bis zur homogenen Verteilung freier, der Paarrekombination entkommener Ladungsträger läßt sich aus der Lösung der Smoluchowski'schen Diffusionsgleichung (s. Hummel [2.10]) unter vereinfachenden Annahmen berechnen.

Andererseits kann die zeitliche Entwicklung der Ionenverteilung aus der Ausbeute G_s für die Anlagerung einer Ionensorte an ein neutrales Fängermolekül ermittelt werden, die mit der Paarrekombination konkurriert. Man erhält für die Zahl der noch nicht rekombinierten Ionenpaare zur Zeit t

$$G(t) = G_{tot}\, e^{\lambda t}\, \mathrm{erfc}\,[(\lambda t)^{1/2}] + G_{fi} \qquad (2.3a)$$

und näherungsweise für $t \gg 1/\lambda$:

$$G(t) = G_{tot}(\pi\lambda t)^{-1/2} + G_{fi} \qquad (2.3b)$$

Den Parameter λ erhält man aus Anlagerungsmessungen.

Damit läßt sich eine "äquivalente Lebensdauer" $\tau = (G_{tot}/G_{fi})^2 /(\pi\lambda)$ für Zwillingsionenpaare angeben, bei der die Zahl aller Ionenpaare bereits auf den doppelten Betrag des asymptotischen Grenzwertes G_{fi} (Zahl der freien Ladungsträgerpaare pro 100eV) abgesunken ist.

Für Zyklohexan erhält man mit $G_{tot} = 5$ (Warman et al. [2.11a]), $\lambda = 0{,}45 \cdot 10^{12}\,s^{-1}$ (Davids et al. [2.11b]) und $G_{fi} = 0{,}16$ (Dodelet, Freeman [2.12]) eine äquivalente Lebensdauer von $\tau = 680$ ps. Die weitere Abnahme der Ionenpaare durch Paarrekombination erfolgt langsa-

mer. Ihre Konzentration beträgt nach 2τ noch 1,7 G_{fi} und erreicht erst nach $100\,\tau$ = 68 ns einen Wert, der 10% vom Endwert G_{fi} abweicht.

Die Zeit zur Bildung einer homogenen Verteilung der freien Elektronen läßt sich abschätzen, wenn man als mittlere Diffusionsweite $\bar{x}$ den halben mittleren Abstand zwischen den Ionisationsspuren einsetzt:

$$\bar{x} = \sqrt{4Dt} \simeq 10^{-5}\,\mathrm{cm}$$

Der Diffusionskoeffizient D läßt sich mit der Nernst-Einstein-Beziehung aus der Beweglichkeit μ berechnen:

$$D = k_B T \mu / e$$

(k_B ist die Boltzmannkonstante).

Man erhält mit $\mu = 1\,\mathrm{cm}^2\mathrm{V}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$ eine Diffusionszeit von $t \simeq 10^{-9}$ s. Die Thermalisierungszeit selbst liegt unterhalb 10^{-12} s. Spätestens innerhalb einer Nanosekunde nach der Einwirkung hochenergetischer Bremsstrahlung kann diesen Betrachtungen zufolge eine homogene Verteilung von Exzeßladungsträgern angenommen werden.

Die freien Ladungsträger unterliegen während ihrer Diffusion durch die Flüssigkeit der Rekombination mit Ionen aus anderen Ionisationsakten. Dieser Prozeß wird Volumenrekombination genannt.

2.2 Strahleninduzierte Leitfähigkeit

Die im Volumen homogen verteilten Ladungsträger führen zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ der dielektrischen Flüssigkeit, die gegeben ist durch

$$\Delta\sigma \equiv \frac{j}{F} = \sum_i Z_i e\, n_i / u_i \qquad (2.4)$$

j ist die Stromdichte bei der äußeren Feldstärke F, e die Elementarladung und Z_i, n_i und $/u_i$ sind die Ladungszahl, die Konzentration bzw. die Beweglichkeit der Ladungsträgersorte i.

Bei der Trägererzeugung entstehen neben Elektronen (e^-) und Löchern (p^+) nur einfach geladene Ionen (M^+) ($Z_i = 1$). Diese primären Ladungsträger können durch verschiedene Prozesse umgewandelt werden, von denen einige in Abb. 1 skizziert sind. Gleichzeitig verringert sich die Ladungsdichte durch Volumenrekombination.

Welchen Ladungsträgern die nach Gl. (2.4) induzierte Leitfähigkeit zuzuordnen ist, hängt vom Ablauf dieser Prozesse und dem Zeitpunkt der Beobachtung ab.

Messungen an Exzeßelektronen setzen besondere Untersuchungsbedingungen voraus. Ihre Anlagerung an Fängermoleküle und die damit erfolgende Umwandlung in negative Ionen verläuft mit Reaktionsraten der Größenordnung $k = 10^{11}\text{-}10^{14}$ l $Mol^{-1} s^{-1}$. Im allgemeinen werden deshalb in dielektrischen Flüssigkeiten nur ionische Ladungsträger beobachtet. Erst wenn durch intensive, meist physikalische Reinigungsprozesse die Konzentration elektronegativer Verunreinigungen auf etwa 10^{-8} (10 ppb) reduziert wird, gelingt die Beobachtung der Elektronenleitfähigkeit auf einer Zeitskala von einigen 10^{-6} s nach der Ionisierung. Noch wesentlich kritischer ist die Präparation

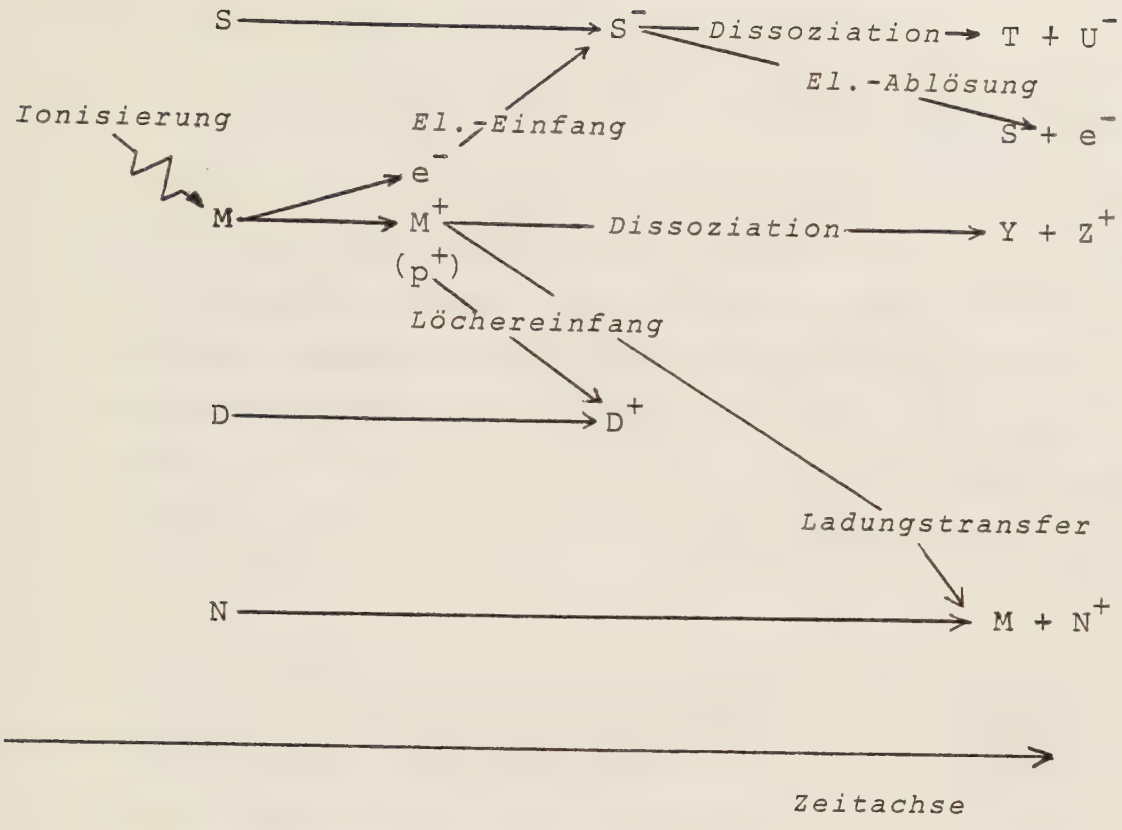


Abb.1 - Umladungsprozesse nach der Ionisierung

e^-	Elektron
p^+	Loch
M	Molekül der Flüssigkeit
S	Akzeptormolekül (Elektronenfänger)
D	Donatormolekül (Löcherfänger)
N	Donatormolekül beim Ladungstransfer
Y, Z T, U	Dissoziationsprodukte

für Untersuchungen an Defektelektronen (Löchern) in dielektrischen Flüssigkeiten (s. de Haas et al. [2.13]).

Um den Einfluß der Volumenrekombination und die Beeinträchtigung des Meßfeldes F durch Raumladungen einzuschränken, muß bei geringen Trägerkonzentrationen gemessen werden (s.u.), woraus sich die Anforderungen an die Empfindlichkeit des experi-

mentellen Nachweises ergeben.

Bei Einhaltung der genannten Bedingungen wird das Leitfähigkeitssignal unmittelbar nach der Ionisierung zum überwiegenden Teil durch den Elektronenstrom hervorgerufen; denn die Beweglichkeit der Ionen ist um zwei bis vier Größenordnungen niedriger. Mit $\mu_{ion} \ll \mu_e$ reduziert sich Gl.(2.4) auf (σ_e: Leitfähigkeitsanteil der Exzeßelektronen)

$$\Delta\sigma = \sigma_e = e\, n_e\, \mu_e \qquad (2.5)$$

Der zeitliche Leitfähigkeitsverlauf $\sigma_e(t)$ ist in dieser Näherung allein durch den Verlauf der Elektronenkonzentration $n_e(t)$ gegeben.

2.3 Impulsleitfähigkeit und Beweglichkeit

Gleichung (2.5) erlaubt die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit aus dem transienten Leitfähigkeitssignal unmittelbar nach einem kurzen Puls ionisierender Strahlung. Die Trägerzahl erhält man über die Ausbeute freier Ionenpaare G_{fi} / 100 eV aus der gleichzeitig gemessenen absorbierten Dosis D (in eV pro Meßvolumen): $n_e = 10^{-2} G_{fi} D$. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß die induzierte Elektronenkonzentration während des Bestrahlungspulses nicht abnimmt oder auf ihren Anfangswert extrapoliert werden kann. Nach der Bestrahlung fällt das Leitfähigkeitssignal durch Elektronenanlagerung oder Volumenrekombination ab.

Neben der Messung der Leitfähigkeit im konstanten elektrischen Feld, die in den Untersuchungen von Freeman und Mitarbeitern (s. etwa [1.17]) sowie Conrad und Silverman [2.14] beschrieben wird, läßt sich auch die Messung der Mikrowellenabsorption im transient leitenden Medium einsetzen (s. Infelta et al. [2.15]). Die Intensität

I_o der eingestrahlten Mikrowelle wird nach der Gleichung

$$I(x) = I_o \, e^{-C\,\sigma(\omega)x}$$

gedämpft. ($\sigma(\omega)$ ist die Leitfähigkeit im mit der Kreisfrequenz ω alternierenden Feld, C ist eine Konstante). Mit $\sigma(\omega) = \sigma_{dc}/(1 + i\,\omega\tau)$ erhält man den gleichen Wert für die Leitfähigkeit wie im konstanten Feld (σ_{dc}); denn im Bereich der Mikrowellenfrequenz $\omega/2\pi$ ist die Kollisionszeit des Elektrons $\tau_c \simeq 10^{-13}$ s wesentlich kürzer als die Periode des oszillierenden Feldes ($\tau_c \ll \frac{2\pi}{\omega}$).

Ein direktes Verfahren zur Messung der Beweglichkeit μ ist die Beobachtung der Ladungsträgerdrift. In einem konstanten homogenen Feld F zwischen zwei parallelen Elektroden der Fläche A und mit einem Abstand a bewegen sich die homogen verteilten Elektronen mit der Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v}_D = \mu_e \vec{F} \qquad (2.6)$$

zur Anode. Nach Ablauf der Zeit $t_D = a/v_D$ (Drift- oder Flugzeit) erreichen als letzte diejenigen Elektronen die Anode, die in der Schicht unmittelbar vor der Kathode erzeugt wurden. Berücksichtigt man außerdem die Verlustmechanismen der Volumenrekombination (mit dem Koeffizienten α) und der Anlagerung (mit der Reaktionskonstanten k_s) an Fängermoleküle der Konzentration [S], erhält man folgende Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf der Elektronenkonzentration:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_o}{t_D} - k_s[S]n - \alpha n^2 \qquad (2.7)$$

(n_o ist die Anfangskonzentration).

Der Anlagerungsterm kann vernachlässigt werden, wenn man durch ausreichende Reinigungsmethoden die Fängerkonzentration verringert oder durch geeignete Wahl des Elektrodenabstands die Driftzeit kurzhält, so daß $t_D \ll k_s^{-1}[S]^{-1}$ erfüllt ist. Mit $k_s \simeq 10^{12}$ l Mol^{-1}s^{-1} bedeutet das $[S] \ll \frac{10^{-12}}{t_D(s)}$ Mol l^{-1}.

Der Term für die Volumenrekombination läßt sich abschätzen, indem man nach Boag (s.[2.16]) den Anteil f der Ladungsträger betrachtet, die bei angelegter Spannung U nicht rekombinieren. Mit $u = n_o \alpha a^2 / \mu U$ gilt:

$$f = u^{-1} \ln (1 + u) \simeq 1 - \frac{u}{2} \qquad (2.8)$$

Der Koeffizient für die Volumenrekombination α läßt sich nach Debye [2.17] aus der Beweglichkeit der rekombinierenden Träger bestimmen. Es gilt mit $\mu_e \gg \mu_{ion}$ und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ:

$$\alpha = e \mu_e / (\epsilon \epsilon_o) \qquad (2.9)$$

Läßt man 1% Rekombinationsverluste zu (d.h. u = 0,02), dann erhält man bei einer Beweglichkeit $\mu_e = 1$ cm^{2}V^{-1}s^{-1}, einem Plattenabstand a = 1 mm und bei einer Spannung von 100 V eine maximale Trägerkonzentration von $n_o \simeq 2 \cdot 10^8$ cm^{-3}.

Der Einfluß von Raumladungsfeldern soll unter diesen Bedingungen nach der Poisson-Gleichung abgeschätzt werden. Es ist (mit der x-Koordinate in Richtung des äußeren Feldes, dem Raumladungsfeld F_R und der Ladungsdichte ρ):

$$\frac{dF_R}{dx} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_o} \rho = \frac{1}{\epsilon \epsilon_o} en$$

woraus $F_R \simeq 20 V cm^{-1}$ folgt. Das Raumladungsfeld beträgt damit nur 2% des äußeren Feldes.

Unter den genannten Umständen reduziert sich Gl.(2.7) auf $\frac{dn}{dt} = \frac{-n_o}{t_D}$. Mit der Anfangsbedingung $n(t) = n_o$ lautet die Lösung bei einem Anregungspuls in Form einer δ-Funktion:

$$n_\delta(t) = \begin{cases} n_o(1 - \frac{t}{t_D}) & \text{für } 0 \leq t \leq t_D \\ 0 & \text{für } t > t_D \end{cases} \qquad (2.10)$$

Der im äußeren Stromkreis induzierte Strom beträgt dann

$$i_\delta(t) = \begin{cases} i_o(1 - t/t_D) & \text{für } 0 \leq t \leq t_D \\ 0 & \text{für } t > t_D \end{cases} \qquad (2.11a)$$

mit

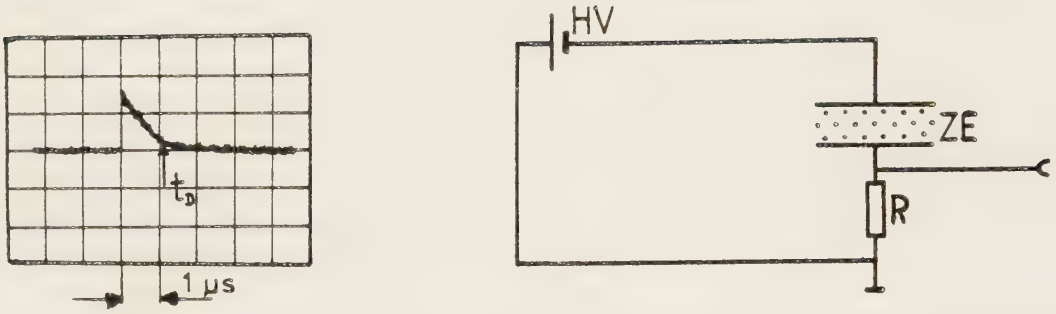
$$i_o = en_o \mu_e AF = en_o \mu_e UA/a \qquad (2.11b)$$

(U ist die angelegte Spannung).

Dieser Stromverlauf ist im Oszillogramm (Abb.2a) dargestellt. Aus der unmittelbar ablesbaren Driftzeit t_D ergibt sich mit Gl.(2.6) die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{v_D}{F} = \frac{a^2}{Ut_D} \qquad (2.12)$$

Abb.2b zeigt die für die Messung benutzte Schaltung.



a) b)

Abb. 2 - a) Driftstrom pulsförmig erzeugter Exzeßelektronen in flüssigem Äthan (T = 296K); angelegte Spannung U = 30V, Elektrodenspalt a = 0,32mm, t_D - Driftzeit.
b) elektrische Meßanordnung. HV - Hochspannungsnetzgerät, ZE - Elektrodenspalt in der Meßzelle, R - Meßwiderstand.

In extremen Bereichen kann die Bedingung einer vernachlässigbar kurzen Bestrahlungspulslänge nicht immer eingehalten werden. Das Stromsignal ergibt sich dann aus der Faltung der Pulsfunktion p(t) mit $i_\delta(t)$:

$$i(t) = \int_0^t p(\tau)\, i_\delta (t-\tau)\, d\tau \qquad (2.13)$$

Insbesondere erhält man für einen Bestrahlungspuls in Form der Sprungfunktion

$$p(t) \sim \bar{U}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases}$$

einen Stromverlauf der Form

$$i_{\bar{U}}(t) = \begin{cases} i_o\left(\frac{2t}{t_D} - \frac{t^2}{t_D^2}\right) & \text{für } 0 \leq t \leq t_D \\ i_o & \text{für } t > t_D \end{cases} \qquad (2.14)$$

Ein solcher Stromverlauf erlaubt die Ablesung der Driftzeit am Scheitelpunkt der durch Gl.(2.14) gegebenen Parabel (Methode nach Hudson [2.18]).

Auch die in Tab.1 aufgeführten Verfahren, bei welchen eine dünne Schicht von Ladungsträgern erzeugt wird, ermöglichen die direkte Bestimmung der Driftzeit. Hier fließt ein konstanter Strom für die Zeit $0 \leq t \leq t_D$, der auf Null abfällt, wenn die Schicht die Anode erreicht hat.

2.4 Überblick über Ergebnisse zur Elektronenbeweglichkeit

Eine Auswahl von Daten zur Elektronenbeweglichkeit in dielektrischen Flüssigkeiten ist in Tab.3 zusammengestellt. Mit sich über sechs Größenordnungen erstreckenden Beweglichkeitswerten ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild über den Elektronentransport in nichtpolaren Flüssigkeiten.

Aus der nachfolgenden Darstellung des Zustandes der Exzeßelektronen in der Flüssigkeit sowie des Transportmechanismus wird eine Klassifizierung in Flüssigkeiten mit lokalisierten und solche mit quasifreien (delokalisierten) Zuständen der Leitungselektronen nahegelegt. Erstere weisen Beweglichkeiten von unter 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$

Tab. 3

Erzeugung und Beweglichkeit von Exzeßelektronen in unpolaren Flüssigkeiten

Substanz	Temperatur [K]	Beweglichkeit [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	Ref.
^4He	4.2	$2 \cdot 10^{-2}$	[2.19]
Ne	25	$1,6 \cdot 10^{-2}$	[2.20]
Ar	185	475	[1.10]
Kr	115	1800	[1.10]
Xe	161	1900	[1.10]
Tetramethylsilan	296	90	[2.21]
Methan	111	400	[2.22]
Äthan	111	$1 \cdot 10^{-3}$	[2.23]
Propan	140	$3 \cdot 10^{-3}$	[2.24]
n-Butan	296	0,34	[2.24]
n-Pentan	296	0,16	[2.21]
Neopentan (2,2-Dimethyl-propan)	296	55	[2.12,2.21]
Cyclopentan	296	1,1	[2.21]
n-Hexan	296	0,09	[2.21]
2-Methylpentan	296	0,29	[2.26]
3-Methylpentan	296	0,22	[2.27]
2,1-Dimethylbutan	296	1,1	[2.26]
2,2-Dimethylbutan	296	12	[2.26]
Benzol	296	0,6	[2.25]

auf, die mit Energien von 0,1 bis 0,25eV thermisch aktivierbar sind (s.[2.28]). In der zweiten Gruppe beobachtet man Beweglichkeiten von $\mu \geq 10\ cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Über das Temperaturverhalten der Beweglichkeit in diesen Medien können zur Zeit nur wenige Aussagen gemacht werden. In Flüssigkeiten mit hoher Beweglichkeit wie Argon und Methan wurde in der Nähe des Tripelpunktes eine Abnahme von μ mit steigender Temperatur beobachtet. Die quasifreien Exzeßelektronen sind in dieser Gruppe von Flüssigkeiten zur Aufnahme überthermischer Energien fähig ("heiße" Elektronen), was zu charakteristischen Feldeffekten in der Driftgeschwindigkeit führt.

In flüssigen Edelgasen existieren die Exzeßelektronen außer im Helium und Neon in quasifreien Zuständen und haben hohe Beweglichkeiten. Dasselbe gilt für flüssiges Methan sowie - mit geringerer Beweglichkeit - für die meisten Flüssigkeiten mit sphärischen Molekülen.

Innerhalb einer Gruppe isomerer Substanzen ist die Beweglichkeit stark strukturabhängig. Dodelet et al. [2.26] schlagen hierfür einen Zusammenhang mit der Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit vor, die ein Maß für die Energiedissipation durch Rotationsanregungen sowie für die Ausbildung lokalisierter Elektronenzustände ist.

Der Übergang von lokalisierten zu quasifreien Elektronen ist im fluiden Helium beobachtet worden, wo die Beweglichkeit bei einer Verringerung der Dichte von 2,5 auf 1,5 mol/l von 0,3 auf 300 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ansteigt (Levine, Sanders [2.29]).

Im folgenden Kapitel sollen theoretische Konzepte sowie einige experimentelle Ergebnisse zu quasifreien und lokalisierten Elektronenzuständen in dielektrischen Flüssigkeiten skizziert werden. Neben den Transportmechanismen wird auf die elektronische Struktur dieser Me-

dien eingegangen, um zusätzliche experimentelle Größen wie die Lage der unteren Leitungsbandkante (V_o) sowie die Photoleitfähigkeit durch intrinsische Elektronenübergänge im Zusammenhang mit der Beweglichkeit betrachten zu können.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die experimentell erfaßbaren Größen zur Beschreibung von Exzeßelektronen in nichtpolaren Flüssigkeiten beschränken sich bisher auf die Driftbeweglichkeit und die Elektronenaffinität ($-V_o$) des Mediums. Wenngleich dadurch der quantitativen Überprüfung einer geschlossenen Theorie über die elektronische Struktur in diesen Medien enge Grenzen gesetzt sind, lassen sich doch Modelle angeben, die die stark variierenden Phänomene wenigstens in ihren Grenzfällen zufriedenstellend wiedergeben. Als Ausgangspunkt dient dabei die Theorie der kristallinen Festkörper. Die Struktur des Energiespektrums des Elektrons ist auch in der Flüssigkeit gekennzeichnet durch delokalisierte Leitungsbandzustände, Streuzentren und die Ausbildung lokalisierter Zustände. Aus der Energetik leiten sich die dynamischen Elementarprozesse ab, und die Lösung der statistischen Transportgleichung führt auf die der Messung zugänglichen Transportkoeffizienten. In der theoretischen Beschreibung lassen sich für die Elektronenbeweglichkeit zwei Grenzfälle erfassen: der Elektronentransport über quasifreie Zustände, die durch Streuung modifiziert werden, und der Transport über lokalisierte Zustände.

Die Untersuchungen der Driftbeweglichkeit von Exzeßelektronen wurden in dieser Arbeit durch Experimente zur intrinsischen optischen Absorption in der Flüssigkeit ergänzt. Der langwellige Grenzwert für diesen Prozeß der direkten Anregung von Leitungsbandzuständen sowie sein spektraler Verlauf lassen weitere Rückschlüsse auf die Struktur des elektronischen Energiespektrums in nichtpolaren Flüssigkeiten zu.

3.1 Die Struktur des elektronischen Energiespektrums in nichtpolaren Flüssigkeiten

3.1.1 Die Anwendung des Bändermodells

Modelle zur energetischen Struktur des Mediums bilden die Grundlage zum Verständnis der Transporteigenschaften von Elektronen in nichtpolaren Flüssigkeiten.

Die Theorie der kristallinen Festkörper stellt eine geeignete Basis zur Beschreibung auch der flüssigen Phase dar. Diese Übertragung stützt sich auf die Beobachtung, daß wesentliche elektronische und thermische Eigenschaften von Metallen und Halbleitern,wie die Leitfähigkeit und die spezifische Wärme, sich beim Durchgang durch den Schmelzpunkt nur unwesentlich ändern. Von dieser Erkenntnis geht das "quasikristalline Modell" zur Beschreibung flüssiger und fester amorpher Halbleiter aus (s.Gubanov [3.1]). Danach bleibt bei der Auflösung der strengen Periodizität des Festkörpergitters eine der kristallinen Struktur entsprechende Nahordnung erhalten. Diese Annahme wird durch Untersuchungen der Flüssigkeitsstruktur mit Neutronen- oder Röntgenstrahlenbeugung unterstützt, aus denen man die Paarkorrelationsfunktion $g(r,t)$ bzw. den Strukturfaktor $S(\vec{k},\omega)$ als Maß für eine periodische Atomanordnung erhält.

Die elektronischen Eigenschaften der flüssigen Phase werden in dieser Näherung durch das Bändermodell wiedergegeben, in dem die Elektronen als Einteilchenzustände im periodischen self consistent field-Potential des Gitters beschrieben werden.Als Lösungen ergeben sich über den Kristall delokalisierte Blochwellenfunktion mit einem Energieeigenwertspektrum $E(\vec{k})$ in Form von kontinuierlichen Bändern. Die mobilen Ladungsträger befinden sich im Leitungsband (Elektronen) bzw. im Valenzband (Löcher). Innerhalb eines Bandes läßt sich die Abhängigkeit der Energie der Zustände von ihrem Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ in der Nähe eines Extremums (bei $\vec{k}_o$) durch einen parabolischen

Verlauf annähern:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \frac{\hbar^2}{2m^*}(\vec{k} - \vec{k}_o)^2 \qquad (3.1)$$

Der Tensor $\frac{1}{m^*}$ ist die reziproke effektive Masse des Elektrons. Bei Isotropie reduziert er sich auf einen Skalar, und man erhält eine sphärische Energiefläche $E(\vec{k}) = \text{const.}$ im $\vec{k}$-Raum. In dieser Näherung lassen sich die Elektronen im Leitungsband (bzw. die Löcher im Valenzband) als quasifreie Teilchen mit dem Impuls $\hbar\vec{k}$ und der effektiven Masse m^* auffassen, deren Bewegung nur noch denjenigen inneren und äußeren Kräften unterliegt, die zusätzlich zum Gitterpotential wirken und im Vergleich dazu als Störung aufgefaßt werden können (Methode der effektiven Masse).

Diese Störpotentiale führen zu einer Streuung der quasifreien Träger und schränken so den Bereich der freien Ausbreitung der Wellenfunktion auf eine charakteristische mittlere freie Weglänge Λ ein. Die wesentlichen Streupotentiale sind die thermischen Gitterschwingungen (Phononenstreuung), Gitterdefekte wie Fehlstellen, Versetzungen oder Deformationen und ionische sowie neutrale Verunreinigungen.

Beim Übergang vom Kristall zur Flüssigkeit kommt es zu nur geringfügigen Veränderungen der Bandstruktur (s. Gubanov [3.1], Kap. V). Die Breite der erlaubten Bänder nimmt mit wachsender Aufhebung der Gitterperiodizität zu, und es entstehen in die Bandlücke (gap) hineinragende Zustände (tail states), die lokalisiert sind. Die Wellenfunktionen der Elektronen kombinieren sich jedoch immer noch im wesentlichen aus den delokalisierten Blockwellen. Die Aufhebung der Fernordnung resultiert dabei in zusätzlicher Streuung, so daß die mittleren freien Weglängen der Träger in der Flüssigkeit im Vergleich zum kristallinen Festkörper reduziert werden.

3.1.2 Die unterste Energie der Leitungsbandzustände, V_o

Die Lage der Leitungsbandkante der Flüssigkeit relativ zum Vakuum, V_o, stellt eine wichtige Größe bei der Beurteilung der Stabilität des quasifreien Elektronenzustandes dar. V_o kann in Injektionsexperimenten unmittelbar gemessen werden und ergibt sich z. B. aus dem Vergleich der Austrittsarbeiten aus einer Metalloberfläche in das Vakuum (Φ_V) mit derjenigen in die Flüssigkeit (Φ_L):

$$V_o = \Phi_L - \Phi_V$$

Tabelle 4 enthält einige Meßwerte .

Tabelle 4 - V_o-Werte

Flüssigkeit	T	$V_o^{exp.}$	V_o^{SJC}	$\tilde{a}$	V_o^L	V_o^T
	[K]	[eV]	[eV]	[Å]	[eV]	[eV]
^{4}He	4,2	1,05 [3.2]	1,32	0,751		0,83 (T=4K)
Ar	85	-0,33 [3.3]	-0,63	0,794	-0,46	-0,38 (T=91,8K)
	84	-0,20 [3.6b]				
Tetramethylsilan	295	$-0,57 \pm 0,05$ [1.21, 3.4, 3.11]				
n-Hexan	295	0,04 [3.4]				
Äthan	182	0,02 [3.5]				
	100	0,22 [3.6b]				
Methan	109	0,0 [3.5]				
	93	-0,12 [3.6a, b]				

V_o^{SJC} - theoretischer Wert nach dem Wigner-Seitz-Modell mit hard core-Potential vom Radius $\tilde{a}$ - (Springer, Jortner, Cohen [3.7])

V_o^L - theoretischer Wert nach dem Wigner-Seitz-Modell mit dem Lekner-Potential [1.11]

V_o^T - theoretischer Wert nach Tankersley [3.8]

Für niedrige Dichten n mit $|n^{1/3}\tilde{a}| \ll 1$ läßt sich die Energie des Elektrons im Medium durch das "optische Potential" (Lenz [3.9]) annähern:

$$V_o^{opt} = 2\pi\hbar^2 n\tilde{a}/m \qquad (3.2)$$

worin m die Masse des freien Elektrons ist und $\tilde{a}$ die Streulänge für die in der Gasphase gemessene Elektronen-Atom-Streuung.

Mit Methoden der Quantenstatistik berechnet Tankersley [3.8] die Selbstenergie eines adiabatisch injizierten Elektrons in der Flüssigkeit. Mit Hilfe des Strukturfaktors $S(\vec{k})$ stellt er das Ergebnis als Korrektur zu V_o^{opt} in zweiter Ordnung in $\tilde{a}$ dar. Für Helium wird eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Für flüssiges Argon im Bereich hoher Dichten erweisen sich hingegen Näherungen höherer Ordnung als notwendig, deren Berechnung wegen der erforderlichen höheren Korrelationsfunktionen mit großem Aufwand verbunden sind.

Die Elektron-Atom-Wechselwirkung ist für Helium repulsiv und durch eine negative Streulänge gekennzeichnet. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt jedoch die anziehende Polarisationswechselwirkung zu, so daß sich ein insgesamt attraktives Potential und damit eine positive Streulänge ergeben. Springett, Jortner und Cohen [3.7] berechnen V_o unter Anwendung der Wigner-Seitz-Methode. Danach wird ein Potential U(r) angenommen, das innerhalb einer sphärischen Einheitszelle mit dem Wigner-Seitz-Radius $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ kugelsymmetrisch ist und sich mit $2r_s$ periodisch fortsetzt. Die Energie und die Wellenfunktion $\psi(r)$ des Grundzustands eines Elektrons in diesem Potential

folgt dann aus der Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit der Randbedingung, daß der Gradient der Wellenfunktion an der Begrenzung der Wigner-Seitz-Zelle verschwindet:

$$\partial \psi(r) / \partial r \Big|_{r=r_s} = 0 \qquad (3.3)$$

Das Potential U(r) setzt sich aus zwei Teilen zusammen, von denen der erste für die Wechselwirkung mit dem Atom der betrachteten Zelle (bei r_i) steht und der zweite für die Summe der Felder aller umliegenden induzierten Dipole:

$$\langle U(|\vec{r}-\vec{r}_i|)\rangle = U_1(|\vec{r}-\vec{r}_i|) + \Big\langle \sum_j U_1(|\vec{r}-\vec{r}_j|) \Big\rangle \qquad (3.4)$$

(Die spitzen Klammern stehen für die Mittelung über das Ensemble). $U_1 = U_H + U_\alpha$ besteht wiederum aus einem Term für die Wechselwirkung mit dem Hartree-Fock-Feld des Atoms, U_H, und einem Polarisationsterm der Form

$$U_\alpha(r) = -\frac{1}{2}\,\bar{\alpha}\, e^2\, f(r) / (r^2 + r_\alpha^2)^2 \qquad (3.5)$$

Darin ist $\bar{\alpha}$ die atomare Polarisierbarkeit.

Die Funktion f(r) trägt der Abschirmung der Polarisationswechselwirkung durch das dielektrische Medium Rechnung. Sie läßt sich mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion g(r) berechnen. Bei Vernachlässigung der Struktur der Flüssigkeit bzw. für weit über die Korrelationslänge hinausgehende Abstände geht f(r) in die Lorentz-Lokalfeldfunktion über

$$f_L = [1 + (8/3)\pi n\, \bar{\alpha}]^{-1} = \frac{\varepsilon + 2}{3\,\varepsilon} \qquad (3.6)$$

(ε ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums).

Gl.(3.5) enthält außerdem einen Korrelationsparameter r_α zur näherungsweisen Berücksichtigung der Polarisationswechselwirkung nahe der Ladungswolke des Atoms (cut-off-Parameter).

Lekner [1.11] berechnet das Potential in Gl.(3.4) für flüssiges Argon unter Berücksichtigung der aus Neutronenstreuungsuntersuchungen bekannten Struktur der Flüssigkeit. Die Funktion f(r) sowie der Term für die Polarisation des Mediums (rechts in Gl.(3.4)) werden unter Anwendung der Paarkorrelationsfunktion g(r) ausgewertet. Der cut-off-Parameter r_α wird so justiert, daß sich der in der Gasphase gemessene Streuquerschnitt ergibt. Für die Coulomb-Wechselwirkung des Elektrons mit dem Nachbartom, U_H, wird das ebenfalls aus der Gasphase bekannte Hartree-Fock-Potential für das neutrale Argon-Atom eingesetzt. Das Lekner-Potential $U(r)$ sowie seine beiden Bestandteile entsprechend Gl.(3.4) sind in Abb.3 wiedergegeben. Zur Streulängenberechnung wird sein Maximalwert U_o subtrahiert und so ein effektives Potential $U_{eff} = \langle U(r) \rangle - U_o$ gebildet.

Springett et al. [3.7] nähern $U(r)$ durch ein vereinfachtes Modellpotential an. Dazu wird die Abschirmfunktion innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle f(r) = 1 und außerhalb - unter Vernachlässigung von Struktureffekten - gleich dem Lorentz-Ausdruck (Gl. 3.6) gesetzt. Bei der Berechnung des Terms für die Polarisationsfelder der umgebenden Atome wird die Paarkorrelationsfunktion innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle mit g(r) = 0 und außerhalb mit g(r) = 1 angenähert. Das Potential erhält schließlich die Form

$$U(r) = V_H + U_p \qquad (3.7)$$

worin das Polarisationspotential U_p den Bereich innerhalb der betrachteten Zelle einschließt. Es ist

$$U_p(r) = -\frac{3\bar{\alpha}e^2}{2r_s^4}\,(8/7 + f_L) \qquad (3.8)$$

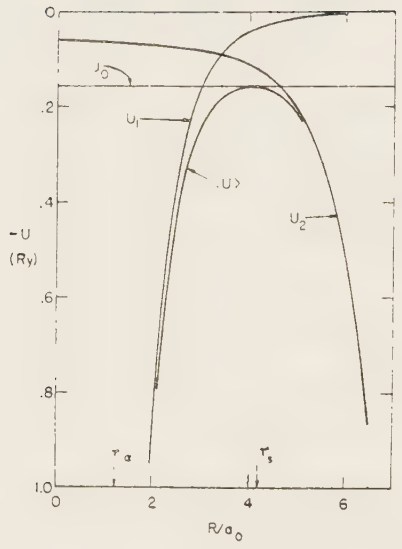


Abb.3 - Atomares Streupotential nach Lekner [1.11].
$\langle U(r) \rangle$, U_0 werden im Text definiert, U_1 und U_2 sind der erste bzw. zweite Term der rechten Seite von Gl.(3.4), r_α - s.Gl.(3.5), r_s - Wigner-Seitz-Radius, a_0 - Bohrscher Radius

Das Hartree-Potential wird durch ein repulsives hard-core-Potential V_H approximiert, dessen Radius r_H mit der Streulänge $\tilde{a} = \sqrt{\frac{\sigma}{4\pi}}$ (aus Gasphasenexperimenten) gleichgesetzt wird. Diese Näherung ist für langsame Elektronen mit $|k\tilde{a}| \ll 1$ gerechtfertigt, wo nur s-Wellenstreuung vorkommt und der isotrope und energieunabhängige Streuquerschnitt mit dem einer undurchdringlichen Kugel vom Radius $\tilde{a}$ zusammenfällt (s. etwa Landau-Lifschitz [3.10], § 130).

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit der Randbedingung Gl.(3.3) führt dann zu folgender Relation für den Betrag des Wellenvektors $\tilde{k}_o$ des Elektrons im Grundzustand:

$$\tan k_o(r_s - \tilde{a}) = k_o r_s \qquad (3.9)$$

Die Gesamtenergie des Elektrons setzt sich aus dem kinetischen Term $T = \hbar^2 k_o^2 / 2m$) und dem potentiellen Term U_p aus Gl.(3.8) zusammen:

$$V_o = T + U_p \qquad (3.10)$$

Tab. 4 enthält nach diesem Modell berechnete Werte (V_o^{SJC}), die eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen. Führt man das Wigner-Seitz-Verfahren mit dem Lekner-Potential für Argon durch, wobei $U_p = U_o$ gesetzt und der Wellenvektor durch numerische Integration der Schrödinger-Gleichung berechnet wird, verbessert sich diese Übereinstimmung noch (vgl. V^L in Tabelle 4).

Mit variierender Dichte verlaufen der kinetische und der potentielle Term in Gl.(3.10) antagonistisch und V_o nimmt ein flaches Minimum ein. Für das Bestehen einer solchen Dichteabhängigkeit konnten Untersuchungen in einigen molekularen Flüssigkeiten (s.Holroyd, Tames, Kennedy [3.11])experimentelle Hinweise geben. Bei der Anwendung der Wigner-Seitz-Methode nach Springett et al. muß jedoch beachtet werden, daß der Radius $\tilde{a}$ des Modellpotentials einen starken Einfluß auf den V_o-Verlauf ausübt. Mit Ausnahme des flüssigen Argons zeigt sich zudem keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen diesem Parameter und der Streulänge, die sich aus der Beweglichkeit des Elektrons in der Flüssigkeit ergibt.

3.1.3 Die Ionisationsenergie in nichtpolaren Flüssigkeiten

Bei der Photoionisierung nichtpolarer Flüssigkeiten werden Elektronen aus dem Valenzband direkt in das Leitungsband angeregt. Während die Ionisierung des isolierten Atoms oder Moleküls eine Energie I_G erfordert, verschiebt sich dieser Wert in der kondensierten Phase um die Energie der Leitungsbandkante, V_o, und um die Polarisationsenergie des positiven Ions im Medium P_+. Als Schwellwertenergie für die Photoionisation in der Flüssigkeit erhält man damit (s.Abb.4)

$$E_G = I_G + V_o + P_+ \qquad (3.11)$$

Vermeil [3.12] und Casanovas [3.13] untersuchten die photoinduzierte Leitfähigkeit einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Vakuum-UV-Resonanzlampen und schätzten eine Absenkung von E_G um 0,5eV bis 1eV unter I_G ab. Für flüssiges Xenon gelang Roberts und Wilson [3.14] sowie Asaf und Steinberger [2.15] die genaue Bestimmung der Ionisationsenergie in der Flüssigkeit zu 8,9eV bzw. 9,28eV. Der letzte Wert wurde von Spear und Le Comber [3.16] bestätigt und bedeutet eine Absenkung von $I_G - E_G = 2,7$eV. Eine unabhängige Messung von V_o liefert nach Gl.(3.11) die Polarisationsenergie P_+. Sie läßt sich nach Born [3.17] aus der Integration von U_α in Gl.(3.5)

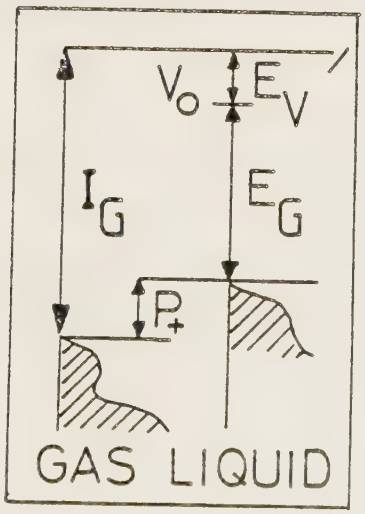


Abb.4 - Energieschema zur Photoionisation im Gas und in der Flüssigkeit (s.Text); E_V - Vakuumniveau

mit der Lorentz - Lokalfeldfunktion $f_L(\varepsilon)$ aus Gl. (3.6) und dem Ionenradius r_+ als unterer Integrationsgrenze (ε ist die relative Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit) berechnen:

$$P_+ = -\frac{\bar{\alpha}e^2}{2} f_L \cdot 4\pi n \int_{r_+}^{\infty} r^{-2} dr = -\frac{e^2}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (3.12)$$

Die photoinduzierte Leitfähigkeit beruht auf demselben Elementarprozeß wie die Eigenabsorption, die eine Möglichkeit der Elektron-Photon-Wechselwirkungen im Halbleiter darstellt. Sie wird durch den entsprechenden Absorptionskoeffizienten α charakterisiert, der die Schwächung der Photonenstromdichte q beim Durchgang durch das Medium beschreibt:

$$-dq = \alpha q(x) dx \quad (3.13)$$

α ist damit gleich der Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit durch Elektronenübergänge absorbierten Photonen, bezogen auf die Photonenstromdichte. Aus der störungstheoretischen Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit (s. Madelung [3.18]) erhält man

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\varepsilon_o n c m_p^2 \omega} \sum_{jj'} M_{jj'} g_{jj'}(\omega) \quad (3.14)$$

mit dem Realteil des Brechungsindexes n und der effektiven Masse des Loches m_p. Die Summation erfolgt über Zustandspaare, für die Energieerhaltung, $E_j(\vec{k}) - E_{j'}(\vec{k}') = \hbar\omega$ und Impulserhaltung, $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{\kappa}$, erfüllt sind. $\hbar\omega$ ist dabei die Energie des absorbierten Photons und $\vec{\kappa}$ sein Wellenvektor, der gegenüber demjenigen des Elektrons vernachlässigbar klein ist, so daß $\vec{k}' \simeq \vec{k}$ gesetzt werden kann.

$g_{jj'}(\omega)$ gibt die kombinierte Zustandsdichte im Valenz- und Leitungsband an. Für sphärische Energieflächen, deren Extrema (im Abstand E_G) in der ersten Brillouin-Zone bei demselben $\vec{k}$-Vektor liegen, ist in der Näherung einer parabolischen Energiedispersion (Gl.(3.1))

$$g_{jj'}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2\,m_{red}}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\hbar\omega - E_G)^{1/2} \qquad (3.15)$$

$m_{red} = \dfrac{m_n\, m_p}{m_n + m_p}$ ist die reduzierte Masse des entstehenden Elektron-Loch-Paares.

Das Matrixelement in Gl.(3.14) setzt sich aus einem erlaubten und einem verbotenen Anteil zusammen:

$$M_{jj'} = M^{a}_{jj'} + i\vec{e}\cdot\vec{k}\,M^{f}_{jj'}$$

($\vec{e}$ ist der Einheitsvektor des Vektorpotentials der einfallenden Lichtwelle). Damit erhält man für direkte Übergänge ($\vec{k}' = \vec{k}$):

$$\alpha(\omega) \sim \omega^{-1}\left|M^{a}_{jj'}\right|^2(\hbar\omega - E_G)^{1/2} \qquad (3.16a)$$

für erlaubte und

$$\alpha(\omega) \sim \omega^{-1}\left|M^{f}_{jj'}\right|^2(\hbar\omega - E_G)^{3/2} \qquad (3.16b)$$

für verbotene Prozesse.

Liegen die Extrema im Valenz- und Leitungsband nicht an demselben $\vec{k}$-Vektor, sind indirekte Übergänge möglich, die unter Einbeziehung eines Phonons mit dem Impuls $\hbar\vec{K}$ und der Energie $\hbar\omega_p$ erfolgen, so daß die Eigenabsorption bereits bei $\hbar\omega = E_G - \hbar\omega_p$ stattfin-

den kann. Das Matrixelement für diesen 3-Teilchen-Prozeß ist kleiner als bei direkten Übergängen. Für die Energieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten folgt in diesem Fall

$$\alpha(\omega) \sim \omega^{-1}(\hbar\omega \pm \hbar\omega_p - E_G)^r \qquad (3.16c)$$

mit r = 2 für erlaubte und r = 3 für verbotene Übergänge.

Neben der Photoinduktion freier Träger können bei Photonenenergien unterhalb der Energielücke ($\hbar\omega < E_G$) Exzitonen angeregt werden, deren Zustände N um E_1^{ex}/N^2 unterhalb der Leitungsbandkante liegen. Der Exzitonengrundzustand (N = 1) hat die Energie $E_1^{ex} = \frac{12,5\,eV}{\epsilon^2} \cdot \frac{m_{red}}{m_e}$. Exzitonen tragen als gebundene Elektron-Loch-Paare nicht unmittelbar zur Leitfähigkeit bei, ihre Anregung verursacht jedoch auf der langwelligen Seite der Eigenabsorptionskante zusätzliche Bänder. Diese können von ähnlich hoher Intensität sein wie die Eigenabsorption selbst ($\alpha \simeq 10^{4\ldots5}\,cm^{-1}$) und, wie in festem Xenon beobachtet, die Schwelle derselben völlig überdecken. Die Größe der Energielücke läßt sich unter diesen Umständen nur aus dem Seriengrenzwert der Exzitonenenergien ermitteln. Als direkte Meßmethode bietet sich hier die Untersuchung der Photoleitfähigkeit an (s. Spear, Le Comber [3.16], Kap. 5.1).

Durch die intrinsische Lichtabsorption wird die Dunkelleitfähigkeit σ_D des Halbleiters um die Photoleitfähigkeit σ_F erhöht, indem δn zusätzliche Ladungsträgerpaare pro cm^3 erzeugt werden. In einer Leitfähigkeitsmeßzelle mit parallelen Elektroden der Fläche A im Abstand a gilt für die Trägerkonzentration

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = G - \delta n(\mu_+ + \mu_-)\frac{U}{a^2} \qquad (3.17)$$

wobei G die Erzeugungsrate pro Volumeneinheit, μ_+ und μ_- die Be-

weglichkeiten und U die angelegte Spannung sind. Dabei sind Trägerverluste durch Rekombination sowie Raumladungseffekte vernachlässigt worden. Für den Photostrom im stationären Gleichgewicht folgt:

$$i_F = \sigma_F A\, U/a = eaAG \qquad (3.18)$$

Die Trägererzeugungsrate G ist proportional der pro Volumeneinheit intrinsisch absorbierten Photonen δq. Mit der Quantenausbeute η gilt:

$$G = \eta\, \delta q \qquad (3.19)$$

Für Halbleiterkristalle ist $\eta \simeq 1$ in der Nähe der Absorptionskante. Bei höheren Photonenenergien $\hbar\omega \gtrsim 2\, E_G$ ist (unter der Voraussetzung $m_p \gg m_n$) die Erzeugung eines zusätzlichen Ladungsträgerpaares durch Stoßionisation möglich, so daß die Quantenausbeute bei dieser Energie auf $\eta = 2$ ansteigt (s. Kireev [3.19], S. 594).

Die Zahl der absorbierten Photonen innerhalb der Schichtdicke a erhält man aus der Integration von Gl. (3.13) (mit der einfallenden Photonenstromdichte $q = q(0)$):

$$\delta q \cdot a = q(a) - q(o) = q(1 - e^{-\alpha a}) \qquad (3.20)$$

Ist der Elektrodenabstand a vernachlässigbar klein gegen die Eindringtiefe des Lichtes ($a\alpha \ll 1$), folgt

$$\delta q = \alpha q \qquad (3.21)$$

und schließlich mit Gl. (3.18-19) für den Photostrom

$$i_F = e\, \eta\, \zeta\, q\, a\, A\, \alpha(\omega) \qquad (3.22)$$

Der Faktor ζ wurde zur Berücksichtigung der Trägerverluste durch Paarrekombination eingeführt. Er läßt sich aus den Verhältnissen bei der Trägererzeugung durch Gammastrahlung abschätzen (vgl. Abschnitt 2.1). Dieser Vergleich erscheint gerechtfertigt, wenn man bei beiden Erzeugungsarten eine ähnliche Verteilung der Thermalisierungslängen annehmen kann. Einen Hinweis darauf gibt die gute Übereinstimmung der Verteilungsparameter b bei Gammabestrahlung und bei Injektion aus einer Photokathode (s.Tab.2), wobei das erzeugte Elektron im zweiten Fall eine ähnlich hohe kinetische Anfangsenergie erhält wie nach der Photoionisierung (E_{kin} = 0,1...1eV). Die effektive Quantenausbeute reduziert sich damit um das Verhältnis der Ausbeute an freien Ionenpaaren zu der Gesamtausbeute $\zeta = G_{fi}/G_{tot}$.

Trägerverluste durch Volumenrekombination lassen sich durch höhere äußere Feldstärken ausschalten. Der Einfluß der Raumladung der injizierten Träger kann bei bekannter Konzentration nach der Poisson-Gleichung abgeschätzt werden.

In Halbleiterkristallen wird in der Nähe des Schwellwertes tatsächlich eine Übereinstimmung zwischen Photoleitung und Eigenabsorption nach Gl.(3.22) beobachtet (Kireev [3.19], S.598). Bei zunehmender Photonenenergie findet jedoch eine starke Unterdrückung der Photoleitung statt, weil die Eindringtiefe des Lichtes stark abnimmt, so daß die Bedingung $\alpha a \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist. Die hohe Konzentration der Träger, die in einer Schicht der Größenordnung $\alpha^{-1} = 10^{-5}$cm erzeugt werden, führt dann zu Rekombinationsverlusten und Raumladungseffekten.

Unter günstigen Voraussetzungen sollte die Untersuchung der Photoleitfähigkeit eine geeignete Methode sein, Hinweise auf die Bandstruktur der Flüssigkeit zu erhalten.

3.1.4 Deformationspotentiale

In nichtpolaren Halbleitern mit vernachlässigbar geringen Verunreinigungen durch Fremdatome oder -ionen werden die Transporteigenschaften der Leitungselektronen im wesentlichen durch die Streuung an akustischen Phononen bestimmt, die eine vergleichbar lange Wellenlänge wie die Elektronen selbst haben. Wie Bardeen und Shockley [3.20] zeigen, läßt sich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung dadurch erfassen, daß man das Leitungselektron in einem durch die Schallwellen deformierten Gitter betrachtet. Die Phononenenergie, die ein thermisches Elektron dabei austauscht, ist von der Größenordnung $\hbar\omega_p \simeq (c/v)mv^2 \simeq 3(c/v)k_BT$ (mit der Schallgeschwindigkeit $c \simeq 5\cdot 10^5$ cm s^{-1} und der Geschwindigkeit des Elektrons $v \simeq 10^7$ cm s^{-1}) und stellt somit eine kleine Störung dar. Die Schallwelle geht mit einer relativen Verschiebung Δ der Atomanordnung im ruhenden Kristall einher, wodurch sich die Lage der Energieniveaus E_i im Bändermodell verändert.

In linearer Näherung gilt $E_i = E_{io} + E_{i1}\Delta$, worin E_{i1} ein Parameter für die Wechselwirkung mit der Dimension einer Energie ist. Nach der Methode der effektiven Masse wird die Schrödinger-Gleichung für ein quasifreies Elektron mit der effektiven Masse m* im Potential

$$\delta U(r) = E_1 \Delta \qquad (3.23)$$

gelöst, das "Deformationspotential" genannt wird. Der Übergang eines Elektrons vom Zustand $\psi(\vec{r},\vec{k})$ in den Zustand $\psi(\vec{r},\vec{k}')$ bei der Streuung wird durch das Matrixelement M des Deformationspotentials zwischen diesen Zuständen bestimmt. Bardeen und Shockley berechnen

$$|M|^2 = E_1^2 \langle \Delta^2 \rangle = E_1^2 k_B T / 2\rho c^2 \qquad (3.24)$$

Darin sind ρ die Dichte des Mediums und c die longitudinale Schallgeschwindigkeit, die über $c_{ii} = \rho c^2$ mit der Komponente des Elastizitätsmoduls in Ausbreitungsrichtung zusammenhängt. Wie noch gezeigt wird (Gl.3.42), erhält man aus Gl.(3.24) die Elektronenbeweglichkeit in der Form $\mu = \text{const} \cdot T^{-3/2} E_1^{-2} c_{ii}$, woraus sich die Beträge der Energieverschiebung E_{i1} für die Leitungs-bzw. Valenzbandkante ermitteln lassen. Bardeen und Shockley finden eine Abnahme der Breite der Energielücke mit steigender Temperatur, d.h. zunehmender Deformationsamplitude.

3.1.5 Lokalisierte Zustände

Auch der Übergang von der periodischen Anordnung des Gitters zur amorphen Phase läßt sich als Deformation auffassen. Die bereits erwähnten innerhalb des verbotenen Bandes liegenden "tail-states" gewinnen mit zunehmender Unordnung an Gewicht. Starke Fluktuationen kurzer Reichweite führen zur Ausbildung lokalisierter Zustände, die den Fehlstellen im Kristall vergleichbar sind. Gubanov ([3.1], Kap.IX) berechnet die Energie der so entstehenden lokalen Potentiale. Dabei wird die Wellenfunktion als Linearkombination von an den Atomen lokalisierten Wellenfunktionen angesetzt und für kovalente Halbleiter ein Deformationspotential der Form

$$V = \Delta U_{ab} = -U^{o}_{ab} \frac{\Delta r}{r_o}$$

benutzt.

U^{o}_{ab} ist das Austauschintegral zwischen benachbarten Zentren ohne Deformation der Anordnung (es hat die Größe der halben Bandlücke im Bändermodell) und $\Delta r / r_o$ die relative Verschiebung der Atomabstände als Maß für die Deformation. Betrachtet man eine Lokalisierung in einem begrenzten Bereich von $N \simeq 10$ Atomen, zwischen deren

Orbitalen eine durch einen Parameter φ bestimmte Überlappung besteht, läßt sich als Bedingung für die Ausbildung eines lokalisierten Niveaus mit

$$\sum_{q=1}^{N} \frac{\Delta r_q}{r_o} > \frac{2}{\varphi} \qquad (3.25)$$

angeben. Mit einem Wert von typisch $\varphi \simeq 2$ folgt, daß eine Lokalisierung bei Verschiebungen der Atome in der Größenordnung des mittleren ungestörten Atomabstands auftritt. Die Energieniveaus der lokalen Zustände erstrecken sich über einen kontinuierlichen Bereich mit schnell abnehmender Konzentration zur Mitte der verbotenen Zone hin.

Anderson [3.21] gibt ein ähnliches Kriterium für die Ausbildung lokaler Zustände durch Potentialfluktuationen (der Größe ΔU und der Breite ξ) an, wobei das Produkt $|\Delta U| \cdot \xi^2$ oberhalb eines kritischen Wertes liegen muß. In festen amorphen Halbleitern konnte inzwischen eine Fülle experimenteller Daten gewonnen werden, insbesondere aus Untersuchungen der Leitfähigkeit, der Drift- sowie der Hallbeweglichkeit und der Thermospannung (s.etwa Fritzsche [3.22], Spear [3.23]). In amorphem Silizium gelang mit der Messung der Zustandsdichte der Nachweis der genannten tail-states. Die Struktur des Energiespektrums wird im Mott-Cohen, Fritzsche, Ovshinski -Modell beschrieben (s.[3.22]). In der Nähe der Bandkanten des periodischen Potentials enthält es die kritischen Energien ϵ_v und ϵ_c (s.Abb.5), die die Grenze zwischen quasifreien und lokalen Zuständen markieren und bei denen es zu einer starken Abnahme der Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher kommt (mobility edges).

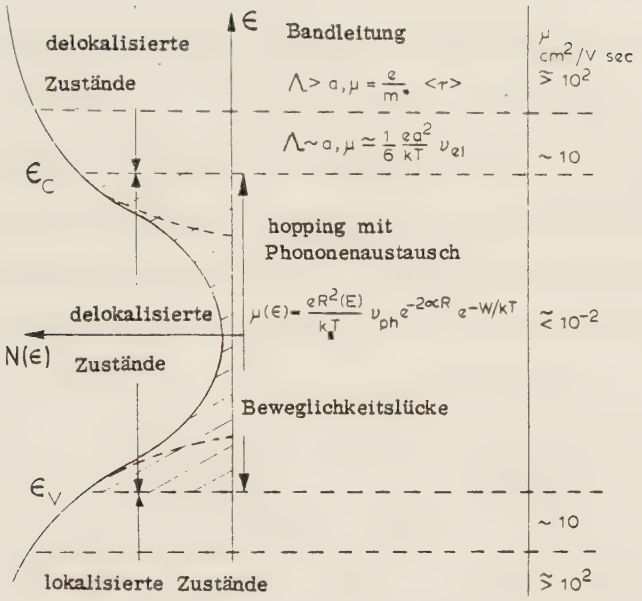


Abb. 5 - Zustandsdichte und Beweglichkeiten von Elektronen im Halbleiter (aus Spear [3.23])

$N(\epsilon)$ - Zustandsdichte
ϵ - Elektronenenergie
a - interatomarer Abstand
Λ - mittlere freie Weglänge
ν_{el} - Stoßfrequenz beim diffusionskontrollierten Transport
R - mittlere Sprungweite lokalisierter Elektronen
ν_{ph} - Sprungfrequenz lokalisierter Elektronen
α - Parameter für den Überlapp benachbarter lokaler Zustände
W - Energiedifferenz beim Sprungprozeß
ϵ_c , ϵ_v - "mobility edges"

In der Flüssigkeit existieren die lokalisierenden Konfigurationen aufgrund der Brownschen Bewegung nur für eine kurze Zeit

$$\tau = \tau_o \, e^{\frac{W_D}{k_B T}} \qquad (3.26)$$

wobei τ_o die Größenordnung einer akustischen Schwingungsperiode hat ($\tau_o \simeq 10^{-13}$s) und W_D die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion ist. Die sich ergebenden Lebensdauern der lokalen Zustände von $\tau \simeq 10^{-11}$s sind ein bis zwei Größenordnungen kürzer als die typische Verweildauer eines Elektrons im lokalen Zustand, wodurch die Wahrscheinlichkeit für den Einfang des Elektrons klein bleibt (s. Gubanov [3.1], S.209).

Eine stabilere Lokalisierung kann durch die Wechselwirkung des Elektrons mit der Flüssigkeit eintreten, wobei es zu einer Umordnung der molekularen Umgebung kommt. So führt die stark repulsive Elektron-Atom-Wechselwirkung in flüssigem Helium zur Bildung einer sphärischen Leerzone (Blase) mit 20 Å Radius (Jortner, Kestner, Rice, Cohen [3.24]) um das Elektron herum. Die Energie einer solchen Konfiguration E_t ist bei höheren Dichten niedriger als die Energie der Unterkante des Leitungsbandes V_o (s. Tab. 4), so daß die Bedingung für die Lokalisierung des Elektrons

$$E_t \leq V_o \qquad (3.27)$$

erfüllt ist. Untersucht man E_t und V_o über einen größeren Dichtebereich, kommt es zu niedrigeren Dichten hin zu einer Umkehrung der Relation (3.27) und entsprechend zur Besetzung hochbeweglicher quasifreier Elektronenzustände. Nach Berechnungen von Springett et al. [3.7] sollte die Bildung einer lokalisierenden Blase auch in anderen atomaren und molekularen Flüssigkeiten geringer Polarisierbarkeit, wie Neon und Wasserstoff (H_2) erfolgen. Die Beweglichkeiten derart lokalisierter Zustände ergibt sich nach dem Stokeschen Gesetz aus der Viskosität des Mediums (für Helium bei 4,2K: $\mu = 0,02 \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, für Wasserstoff bei 19K: $\mu = 5 \cdot 10^{-3} \text{cm V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Organische nichtpolare Flüssigkeiten weisen wegen ihrer höheren Polarisierbarkeit negative oder nur wenig über Null liegende V_o-Werte auf (vgl. Tab.4), so daß eventuelle lokalisierende Potentiale im Unterschied zur gerade erwähnten Blase negative Energien E_t haben müßten. In Anlehnung an die Solvatation des Exzeßelektrons in polaren Medien schlagen Kimura, Fueki, Narayana und Kevan [3.25a] für flüssige Alkane ein Modell vor, bei dem das Elektron in einer strukturierten Schale polarisierter Moleküle lokalisiert wird ("structured semicontinuum-Modell"). Dabei führt die induzierte Polarisierung der C-C-Bindungen der umgebenden Moleküle, die mit einer festen Orientierung zum Elektron im Zentrum angenommen werden (s.Abb.6), zu einem anziehenden Potential, das um die abstoßende Wechselwirkung der nach innen gerichteten H-Atome vermindert wird. Außerhalb der Solvatationsschale wird das Polarisationsfeld mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten berechnet. Hinzu kommen Energieterme für die dipolare Wechselwirkung zwischen den ausgerichteten Molekülen, die Oberflächenenergie der Solvatationsschale und die kinetische Energie des Elektrons im Potentialtopf.

Die so berechnete Energie des (untersten) lokalisierten Zustands E_{1S} ist in Abb.6 für Äthan als Funktion der Dichte für verschiedene Koordinationszahlen N dargestellt. $V_o(n)$ ist nach dem Wigner-Seitz-Modell berechnet und im Bereich hoher Dichten an experimentelle Werte angepaßt. Bei Dichten unterhalb des Schnittpunktes zwischen den beiden Kurven (bei $n = 4 \ldots 7 \cdot 10^{21}\,cm^{-3}$) ist das Lokalisierungskriterium (3.27) nicht mehr erfüllt, so daß sich das Exzeßelektron im Leitungsband bewegen kann.

Diese Art der Lokalisierung in nichtpolaren Flüssigkeiten erfolgt nur transient. Dennoch gelang in flüssigem Propan bei tiefen Temperaturen die Messung der optischen Absorption des lokalisierten Elektrons (Gillis, Klassen, Teather u. Lokan [3.26]), die bei $\lambda_{max} = 2\,\mu m$ ein breites Maximum hat.

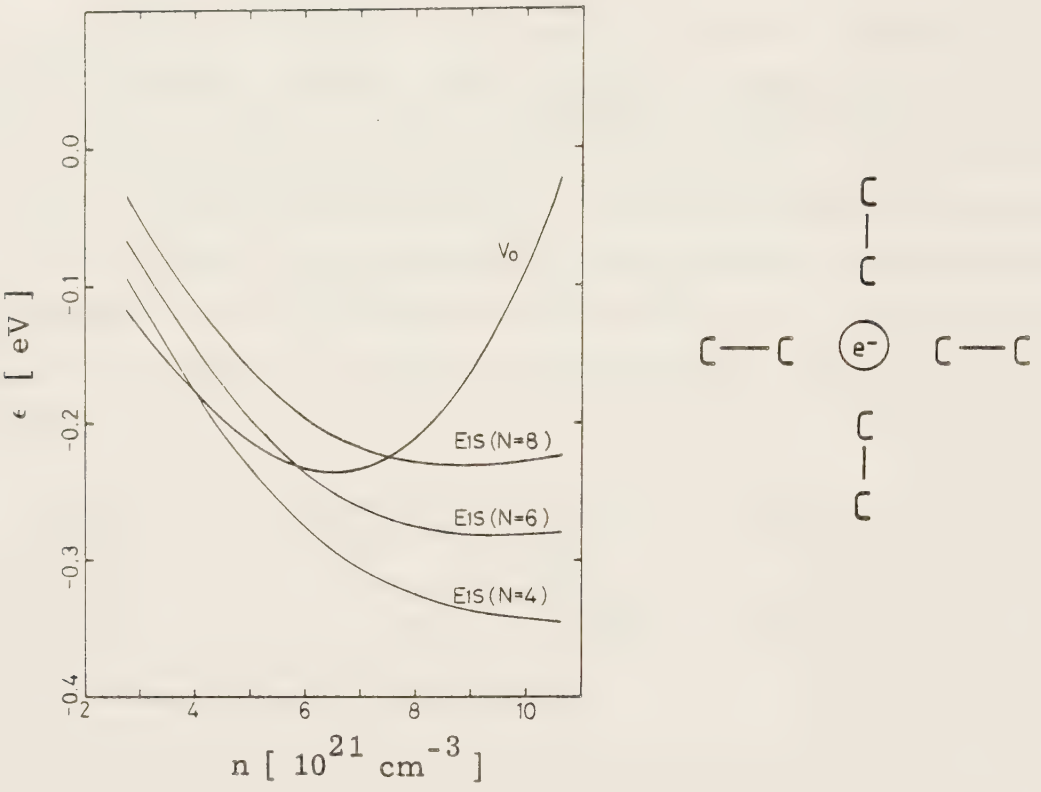


Abb.6 - Energien und Solvatationsstruktur des Exzeßelektrons in Äthan (aus Kimura, Fueki [3.25b], s.Text)

Die Lokalisierung des Elektrons kann auch durch Bildung eines "kleinen Polarons" erfolgen, wie es von Holstein [3.27] beschrieben wird. In der einfachsten Darstellung verursacht dabei das Coulomb-Feld des Elektrons eine Absenkung der Vibrationsenergie eines Moleküls. Eine solche Elektron-Phonon-Kopplung führt dann zu einem gebundenen Zustand mit einer Energie der Größenordnung $W_p \simeq 0,1 eV$. Während sich das Elektron (infolge der Überlappung der Molekülorbitale) durch das Medium bewegt, wird es von einer Gitterdeformationswelle begleitet. Wie später gezeigt wird, sind die Transporteigenschaften von lokalisierten Elektronen in unpolaren Flüssigkeiten mit denen eines kleinen Polarons vergleichbar.

3.2 Die Beweglichkeit quasifreier Elektronen

3.2.1 Beweglichkeitsformeln

In einem äußeren elektrischen Feld $\vec{F}$ nehmen die Elektronen eine Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_D$ in Feldrichtung auf. Die Größe der Driftgeschwindigkeit und damit der Beweglichkeit ($\mu = v_D/F$) erhält man durch Lösen der Boltzmannschen Transportgleichung, die im stationären Fall die Form

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_F = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \qquad (3.28)$$

hat. Diese Gleichung beschreibt das Gleichgewicht zwischen der Änderung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r},\vec{k})$ durch den Einfluß des Feldes einerseits und andererseits durch die Wirkung von Stößen, in denen das Elektron seine gerichtete Geschwindigkeitskomponente wieder verliert.
Der Stoßterm in Gl.(3.28) bewirkt also die Relaxation der durch das Feld gestörten Verteilung f zurück in die ungestörte Verteilung f_o und läßt sich näherungsweise durch eine Relaxationszeit $\tau(\vec{k})$ charakterisieren:

$$\partial f/\partial t = -(f-f_o) / \tau(\vec{k}) \qquad (3.29)$$

$\tau(\vec{k})$ hängt vom Elektronenimpuls $\hbar\vec{k}$ ab, jedoch nicht von der äußeren Feldstärke.

Zur Lösung der Boltzmann-Gleichung wird $f(\vec{r},\vec{k})$ um die ungestörte Verteilung f_o entwickelt:

$$f = f_o + f_1 + \text{Glieder höherer Ordnung} \qquad (3.30)$$

Man erhält (s.Kireev [3.19], Par.37) für den Term erster Ordnung

$$f_1 = - e\tau(\vec{k})\ \vec{F}\cdot\vec{v}\ \frac{\partial f_o}{\partial E} \qquad (3.31)$$

der unsymmetrisch in $\vec{v}$ ist und bei Integration über den Phasenraum die gerichtete Driftgeschwindigkeit ergibt.

Für die Beweglichkeit folgt der Ausdruck

$$u = \frac{e}{m^*} \langle\tau(\vec{k})\rangle \qquad (3.32)$$

Nach der Methode der effektiven Masse ist das Elektron dabei als Quasiteilchen der Masse m^* behandelt worden, die der Wechselwirkung mit dem ungestörten Gitter Rechnung trägt. m^* wird für eine sphärische Energiefläche (Isotropie von $E(\vec{k})$) ein Skalar und τ eine Funktion des Betrages von $\vec{k}$ bzw. der Energie: $\tau = \tau(E)$.

Die Klammern in Gl.(3.32) stehen für eine Mittelung über das Elektronenensemble mit einer Wichtung, die von der Art der Statistik abhängt. Für den nichtentarteten Fall, der bei den zu behandelnden geringen Trägerkonzentrationen angenommen werden kann, liegt eine Boltzmann-Verteilung vor ($f_o = e^{-E/k_BT}$). Bei der Mittelung wird dann mit der Energie der Elektronen gewichtet (der Index Null bezieht sich auf die Mittelung mit f_o, die Energien sind auf k_BT genormt; $x = E/k_BT$)

$$\langle\tau(E)\rangle = \frac{\int_o^\infty \tau(x) x^{3/2} e^{-x} dx}{\int_o^\infty x^{3/2} e^{-x} dx} \qquad (3.33)$$

Wenn $\tau(E)$ als Potenz von E gegeben ist: $\tau(E) = \tau_o E^p = \tau_o (k_BT)^p x^p$, lautet die Lösung dieses Ausdrucks

$$\langle\tau(E)\rangle = (k_BT)^p \tau_o \ \Gamma(\tfrac{5}{2} + p) \,/\, \Gamma(\tfrac{5}{2}) \qquad (3.34)$$

($\Gamma(x)$ ist die Eulersche Gammafunktion).

In die Relaxationszeit gehen sämtliche Streuprozesse ein, denen das quasifreie Elektron unterworfen ist. Mit dem effektiven differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\theta,\varphi)$, der sich aus dem Übergangsmatrixelement des Störpotentials herleitet, wird der Transportwirkungsquerschnitt

$$\sigma_c = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sigma(\theta,\varphi)\,(1-\cos\theta)\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi \qquad (3.35)$$

berechnet. Liegen die Streuzentren in der Konzentration n_s vor, läßt sich die Streuung mit einer mittleren Weglänge Λ charakterisieren, und es gilt

$$\Lambda^{-1} = n_s\,\sigma_c \qquad (3.36)$$

sowie

$$\Lambda = v(E)\,\langle\tau(E)\rangle \qquad (3.37)$$

(mit der (ungerichteten) Teilchengeschwindigkeit $v(E)$).

Thermische Elektronen haben Wellenlängen, die groß sind gegenüber der Reichweite des Streupotentials. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann isotrop und energieunabhängig. Er läßt sich durch die Streulänge $\tilde{a}$ angeben, $\sigma = \tilde{a}^2$, die sich näherungsweise durch die Phase δ_o für s-Wellenstreuung ausdrücken läßt: $\tilde{a} = -\delta_o/k$ (s. Landau, Lifschitz [3.10]). Wie bereits erwähnt, fällt die Streulänge für ein hard core-Potential mit dessen Radius zusammen, während sie im allgemeinen Fall aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung mit vorgegebenem Streupotential zu berechnen ist. Mit Gl.(3.35) erhält man den Transportwirkungsquerschnitt

$$\sigma_c = 4\pi\tilde{a}^2 \tag{3.38}$$

Für Argon sind die nach Lekner berechneten Wirkungsquerschnitte σ_{co} in Abb.7 dargestellt (σ_{co} beschreibt den Energietransfer und wird in Gl. (3.44 a) definiert).

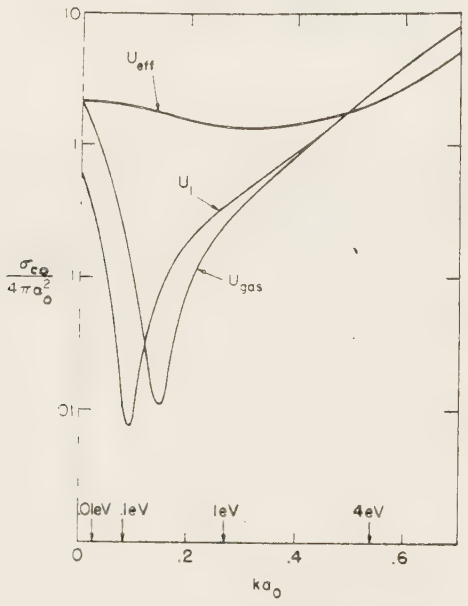


Abb.7 - Energietransfer-Wirkungsquerschnitt σ_{co} für Streuung am Lekner-Potential U_{eff} in flüssigem Argon. U_1 (definiert in Gl.(3.4)) und U_{gas} (Streupotential in der Gasphase) führen auf Streulängen mit entgegengesetztem Vorzeichen (entnommen aus Lekner [1.11]), a_o - Bohrscher Radius

Es zeigt sich insbesondere, daß die mit U_{eff} in Abb.7 für die Flüssigkeit berechneten Wirkungsquerschnitte bis zu einigen eV nur unwesentlich von der Elektronenenergie abhängen. Das in der Gasphase beobachtete Ramsauer-Minimum in σ_c existiert in der Flüssigkeit nicht mehr.

Die elastische Streuung von Elektronen mit Atomen der Masse M ist mit einem mittleren Energieübertrag $\Delta E/E = 2\, m^*/M$ verbunden. Das streuende Potential kann dann als Störung behandelt werden (Bornsche Näherung), und man erhält für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma = \frac{m^{*2}}{4\pi^2 \hbar^4} |V|^2 \qquad (3.39)$$

wobei V das Übergangsmatrixelement des Streupotentials zwischen einfallender und gestreuter Welle ist. Für das von Bardeen und Shockley abgeleitete Deformationspotential mit dem Matrixelement aus Gl. (3.24) ergibt sich (für n_s Streuzentren pro cm^3) der (energieunabhängige) Transportwirkungsquerschnitt:

$$\sigma_c = \frac{m^{*2}}{n_s \pi \hbar^4} \cdot \frac{E_1^2 \, k_B T}{\rho c^2} \qquad (3.40)$$

Die Relaxationszeit $\tau = \frac{\Lambda}{v(E)}$ ist mit energieunabhängigem Λ in der Form $\tau(E) = \Lambda \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} E^{-1/2}$ darstellbar. Mit Gl. (3.34) ist dann

$$\langle \tau(E) \rangle = \Lambda \left(\frac{m^*}{2k_B T}\right)^{1/2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}}$$

und entsprechend

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\pi m^* k_B T}\right)^{1/2} e \Lambda = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\pi m^* k_B T}\right)^{1/2} \cdot \frac{e}{n_s \cdot \sigma_c} \qquad (3.41)$$

Dieser Ausdruck wurde erstmals von Lorentz 1905 [3.28] abgeleitet.

Setzt man für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung den mit der Deformationspotentialtheorie abgeleiteten Wirkungsquerschnitt aus Gl.(3.40) ein, so folgt für die Beweglichkeit (s.[3.20]):

$$\mu = \frac{2\sqrt{2\pi}\, e\hbar^4 \rho c_l^2}{3 m^{*5/2} (k_B T)^{3/2} E_1^2} \sim \frac{c^2}{T^{3/2}} \qquad (3.42)$$

Cohen und Lekner [1.12] leiteten eine Beweglichkeitsformel ab, die auf der elastischen Einzelstreuung quasifreier Elektronen an den Atomen des Mediums erfolgt. Das Streupotential ist bereits in Abschnitt 3.1.2 behandelt worden und für Argon in Abb.3 dargestellt. Zusätzlich wird die Interferenz der gestreuten Elektronenwellen mit einbezogen, was der Berücksichtigung von Multiphononenanregungen bei der Elektron-Phonon-Streuung entspricht. Diese Korrelation der Einzelstreuungen ist durch den Strukturfaktor $S(\omega, \vec{k})$ gegeben, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, daß das Medium im Stoß die Energie $\hbar\omega$ und den Impuls $\hbar\vec{k}$ aufnimmt. Entsprechend wird das Über-

gangsmatrixelement für die Streuung mit diesem Faktor multipliziert. Beide Seiten der Boltzmann-Gleichung (3.28) werden in Legendre-Polynome entwickelt und Terme gleicher Ordnung gleichgesetzt. Dabei lassen sich die Summations- und Symmetrieeigenschaften von $S(\omega, \vec{k})$ ausnutzen. Als Ergebnis erhält man (in erster Ordnung) für $f = f_o + f_1$ die Gleichungen

$$\frac{1}{3} eF \Lambda_o f_1 = \frac{2m}{M} E \left(f_o + kT \frac{df_o}{dE}\right) \qquad (3.43a)$$

$$eF \Lambda_1 \frac{df_o}{dE} = -f_1 \qquad (3.43b)$$

wobei die mittleren freien Weglängen Λ_o und Λ_1 gegeben sind durch

$$\Lambda_o^{-1} \equiv n \sigma_{co} = 2\pi \int_o^\pi \sigma(E,\theta) (1-\cos\theta) \sin\theta \, d\theta \qquad (3.44a)$$

und

$$\Lambda_1^{-1} \equiv n \sigma_{c1} = 2\pi \int_o^\pi \sigma(E,\theta) S(k \sin\theta/2) (1-\cos\theta) \sin\theta \, d\theta \qquad (3.44b)$$

Ein Vergleich von Gl.(3.43b) mit (3.31) zeigt, daß Λ_1 die mittlere freie Weglänge in der Lorentzgleichung (3.41) ist. Λ_1 charakterisiert den Impulsübertrag, wie aus einer Umformung der Gl.(3.43b) mit $\frac{df_o}{dE} = \frac{\partial f_o}{\partial p} \frac{dp}{dE} = \frac{m}{p} \frac{\partial f_o}{\partial p}$ und $\Lambda_1/v = \tau_1$ ersichtlich ist:

$$e F \tau_1 df_o = - f_1 dp$$

Die rechte Seite steht für den Impulsverlust durch Stöße und die linke für die Impulsaufnahme unter der Einwirkung des Feldes. Entsprechend stellt Gl. (3.43a) das Gleichgewicht zwischen Energie-

aufnahme im Feld und Energieverlust beim Stoß dar.

Mit Gl.(3.38) gilt für die den Energietransfer kennzeichnende mittlere freie Weglänge Λ_o:

$$\Lambda_o^{-1} = n\, 4\pi\, \tilde{a}^2 \tag{3.45}$$

und aus Gl.(3.44b) folgt die Relation

$$\Lambda_o = S(\vec{k})\ \Lambda_1 \tag{3.46}$$

Im Gas ($S(\vec{k}) = 1$) fallen beide Streulängen zusammen. Dasselbe trifft für Elektronen hoher Energie zu (mit $k \gg \frac{2\pi}{a_o}$, $\vec{k}$ ist der Wellenvektor, a_o der Abstand benachbarter Atome). Im Grenzfall niederenergetischer Elektronen mit $k\, a_o \ll 1$ gilt für den Strukturfaktor (mit der isothermen Kompressibilität χ_T)

$$\lim_{k \to o} S(\vec{k}) \equiv S(0) \simeq n\, k_B T\, \chi_T \tag{3.47}$$

Für flüssiges Argon am Tripelpunkt ist $S(0) = 0,048$. Der Wirkungsquerschnitt für den Impulsübertrag ist demzufolge erheblich kleiner als derjenige für den Energietransfer.

Durch Einsetzen von Λ_1 in die Lorentz-Gleichung (3.41) erhält man die Cohen-Lekner-Formel für die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\pi m^* k_B T} \right)^{1/2} \frac{e}{4\pi \tilde{a}^2 n^2 \chi_T k_B T} \tag{3.48}$$

Setzt man die Schallgeschwindigkeit c über die Beziehung $\varkappa_T^{-1} = nMc^2$ ein (M ist die Masse des Atoms oder Moleküls und n die Zahlendichte), so folgt

$$\mu = \frac{2}{3}\left(\frac{2}{\pi m^* k_B T}\right)^{1/2} \frac{e\,Mc^2}{4\pi a^2 n k_B T} \sim \frac{c^2}{T^{3/2}} \qquad (3.49)$$

Gl.(3.49) führt im Gültigkeitsbereich von Gl.(3.47) demnach auf dieselbe Abhängigkeit von T und c wie die Formel (3.42) von Bardeen und Shockley. Cohen und Lekner weisen darauf hin, daß dieser Ausdruck in die Lorentz-Formel übergeht, wenn man $Mc^2 = k_B T$ setzt. Die Phononenstreuung läßt sich demzufolge als elastische Streuung des Elektrons an Quasiteilchen der Masse $M_P = k_B T/c^2$ darstellen (Davidov 1937, zit. nach [1.12]).

Für flüssiges Argon in der Nähe des Tripelpunktes berechnen Cohen und Lekner mit Hilfe der Streulänge aus dem in Abschnitt 3.1.2 diskutierten Potential U_{eff} eine Beweglichkeit von $\mu = 370\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ($\mu_{exp} = 450\ cm^2V^{-1}s^{-1}$). Die Leistungsfähigkeit dieser Theorie liegt darüber hinaus in der zufriedenstellenden Wiedergabe der Beweglichkeit bei hohen Feldstärken, wo durch Energieaufnahme der Elektronen Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung einsetzen (s.Kap.3.2.4).

Lekner [1.11] diskutiert die Erweiterung seines Modells, um Mehrfachstreuungen zu berücksichtigen. Dazu werden für Argon Berechnungen der effektiven Masse m^* und des Wellenvektors $\vec{k}_o$ im Grundzustand des Elektrons nach der Wigner-Seitz-Methode durchgeführt. Mit $\mu = 540\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ ergibt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Bisher jedoch konnten Lekners Berechnungen nur im Falle des Argons verifiziert werden. Gryko und Popielawski [3.29] berechnen das Leknersche Streupotential für flüs-

siges Krypton am Tripelpunkt, wobei r_α in Gl.(3.5) an Gasphasendaten (Broglie und Munari, Ref.21 in [3.29]) angepaßt wurde. Für $\vec{k} = 0$ ergibt sich eine Streulänge von $\tilde{a} = 0,85$ Å, die nur unwesentlich von dem Wert in flüssigem Argon abweicht ($\tilde{a} = 0,76$ Å). Aus der Lorentz-Lekner-Formel (3.48) folgt unter Verwendung der experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität (Glagol und Sorokin, Ref.18 in [3.29]) eine Beweglichkeit von $\mu = 274\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Der gemessene Wert beträgt dagegen $\mu = 1800\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ (Miller, Howe, Spear [1.10]), wodurch die Gültigkeit der Cohen-Lekner-Theorie in Frage gestellt wird. Gryko und Popielawski schlagen eine genaue Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen vor und empfehlen eine quantenstatistische Berechnung der Transportkoeffizienten, wie sie von Ashcroft und Schaich (Ref.25 in [3.29]) für flüssige Metalle durchgeführt wurde.

3.2.2 Beweglichkeitsverlauf im Dichtebereich der Flüssigkeit

Messungen von Schnyders, Meyer und Rice [1.9] in flüssigem Argon bestätigten den nach Gl.(3.49) geforderten Temperaturverlauf der Beweglichkeit. Mit weiter ansteigender Temperatur wurde jedoch statt eines Abfalls ein starker Anstieg der Beweglichkeit beobachtet. Denselben Effekt fanden die Autoren in flüssigem Krypton, wo die Beweglichkeit von $1800\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ am Tripelpunkt auf $2350\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei etwa zweifacher kritischer Dichte ansteigt, um dann wieder zum kritischen Punkt hin abzufallen. Umfangreiche Untersuchungen der Beweglichkeit im gesamten Bereich der Flüssigkeit unternahmen Jahnke, Meyer und Rice in Argon [3.30].

Seitdem haben alle Beweglichkeitsmessungen über den Dichtebereich der Flüssigkeits-Dampf-Koexistenzkurve in nichtpolaren Medien mit quasifreien Exzeßelektronen ein Maximum nachgewiesen. Eine Zusammenstellung wird in Tab.5 gegeben. Für Argon (Jahnke et al.[3.30]) ist der Beweglichkeitsverlauf in Abb.8 dargestellt.

Tabelle 5 - Beweglichkeitsmaxima

Substanz	μ_{max}	ρ_{max}/ρ_{crit}	Ref.
Argon	1700	1,5	[3.30]
Krypton	2250	2,0	[1.9]
Xenon	5830	2,4	[3.31]
TMS	117	2,6	[3.32]
Methan (180K)	860	1,7	[3.33]
Methan (221K)	1060	1,6	[3.34]
Neopentan	193	1,7	[3.35]
Cyclopentan	23	1,7	[3.35]
Isopentan	25	1,4	[3.36]
Neohexan	73	1,7	[3.37]
Neoheptan	80	1,68	[3.38]
Isooktan	34	1,55	[3.38]
2,2,4,4-Tetra-methylpentan	90	1,95	[3.38]

Jahnke, Meyer und Rice diskutieren ihre Ergebnisse fürArgon auf der Grundlage mehrerer theoretischer Arbeiten von Lekner. Dieser hatte bereits darauf hingewiesen [3.39], daß die Streulänge von ihrem positiven Wert am Tripelpunkt ($\tilde{a}$ = 0,76 Å [1.11]) bis zu ihrem negativen Wert im Gas ($\tilde{a}$ =-0,87 Å bei $n = 5 \cdot 10^{20}\,cm^{-3}$ [3.40]) bei einer dazwischenliegenden Dichte durch Null gehen muß. Damit wäre eine Singularität in der Dichteabhängigkeit der Beweglichkeit verbunden.

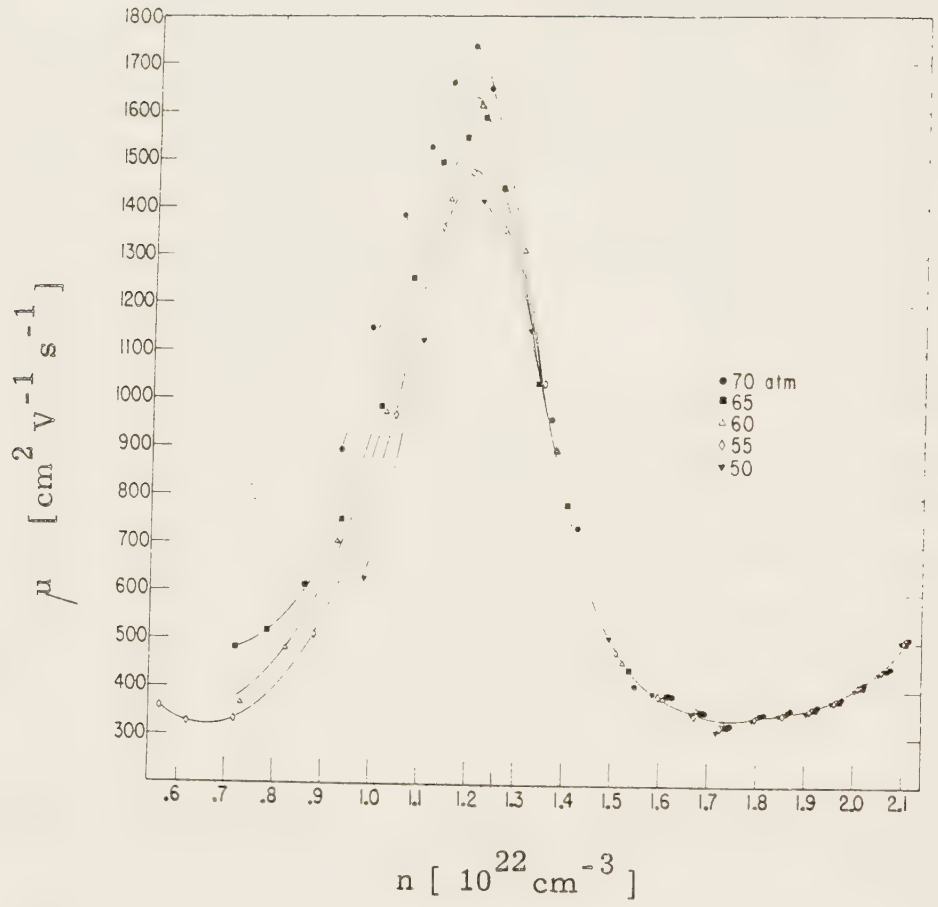


Abb.8 - Elektronenbeweglichkeit μ in fluidem Argon als Funktion der Dichte n auf verschiedenen Isobaren (entnommen aus Jahnke et al. [3.30])

Ermittelt man nach der Lekner-Formel (3.48) aus den Beweglichkeitsdaten eine "experimentelle" Streulänge $\tilde{a}_{expt}$, erhält man die in Abb.9 dargestellte Dichteabhängigkeit. Die lineare Extrapolation zu $\tilde{a} = o$ fällt mit der Dichte n_{max} am Beweglichkeitsmaximum zusammen. Berechnungen des Lekner-Potentials U_{eff} für verschiedene Dichten [3.30] führen jedoch trotz verschiedener Verfeinerungen (Jahnke, Holzwarth und Rice [3.41]) auf Streulängen, die eine nur geringe Dichteabhängigkeit aufweisen und die Werte $\tilde{a}_{expt}$ nicht reproduzieren. Angesichts dieser Diskrepanzen schlagen die Autoren eine

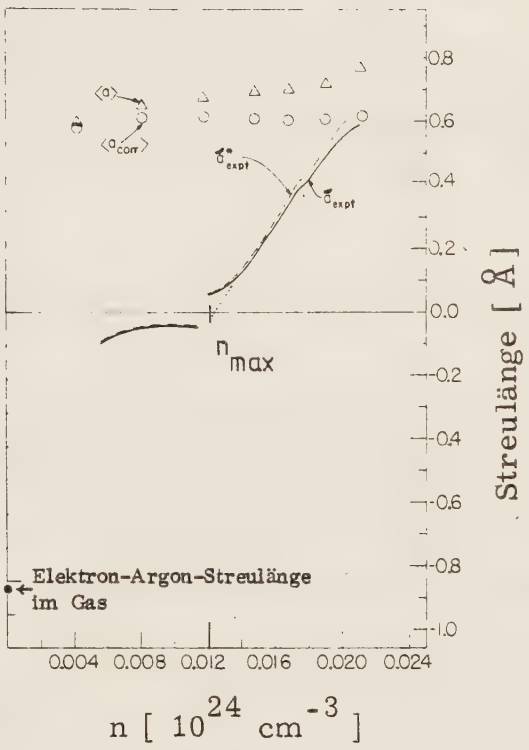


Abb.9 - Vergleich der aus der beobachteten Beweglichkeit abgeleiteten Streulänge $\tilde{a}_{expt}$ mit dem theoretischen Wert $\langle a \rangle$ aus dem Lekner-Modell bei verschiedenen Dichten n.
$\tilde{a}^*_{expt} \equiv (m/m^*)^{1/4} \tilde{a}_{expt}$ mit der freien bzw. effektiven Elektronenmasse m und m^*. $\langle a \rangle_{corr}$ berechnet unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung nach dem Wigner-Seitz-Modell (entnommen aus Jahnke et al. [3.41]).

genauere Analyse der momentanen Atomkonfiguration bei der Berechnung des Streupotentials sowie der Auswirkungen von Mehrfachstreuungen vor. Ein befriedigendes Modell ließ sich jedoch bisher nicht angeben.

Geht die Streulänge bei der Dichte am Beweglichkeitsmaximum n_{max} durch Null, dann wird die Größe der Beweglichkeit nur noch durch einen Fluktuationsterm in Grenzen gehalten:

$$\langle \sigma_c \rangle = 4\pi \langle \Delta \tilde{a}^2 \rangle \qquad (3.50)$$

Lekner [3.39] berechnet diesen Term über die Bornsche Formel aus der Fluktuation des Streupotentials

$$\langle \Delta U^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Delta R^2 \rangle \; 4\pi n \int_0^\infty dR \; R^2 \, g(R) \, (dU/dR)^2 \qquad (3.51)$$

$\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2}$ ist die mittlere Verschiebung der Atome und $g(R)$ die Paarkorrelationsfunktion, die durch den Ausdruck für eine Modellflüssigkeit aus harten Kugeln vom Durchmesser δ angenähert wird. Für die Beweglichkeit am Maximum folgt [3.30]:

$$\mu^{max} \simeq \frac{63 \, e \, M \, \delta^7}{6} \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{a_o}{r_s \bar{\alpha} f_L}\right)^2 \frac{c^2}{(k_B T)^{3/2}} \qquad (3.52)$$

(mit der Atommasse M , dem Bohrschen Radius a_o, dem Wigner-Seitz-Radius $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$, der Lorentz-Lokalfeldfunktion f_L aus Gl.(3.6), der Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ und der Schallgeschwindigkeit c). Jahnke, Meyer und Rice finden eine gute Übereinstimmung dieses Verlaufs mit den experimentellen Beweglichkeitswerten bei der Dichte n_{max}, die sich allerdings durch eine additive Konstante von den theoretischen Werten unterscheiden. Eine Erweiterung des zero-scattering-Modells von Lekner [3.42] ergibt eine Lorentz-Kurve für die Form des Maximums, wodurch der beobachtete Verlauf zufriedenstellend beschrieben werden konnte [3.30].

Eine alternative Deutung des Beweglichkeitsmaximums geben Christophorou und McCorkle [3.43]. In Schwarmexperimenten in gasförmigem Argon konnten sie zeigen, daß sich die Energie an

dem Ramsauer-Minimum der Streulänge mit zunehmender Dichte zu niedrigen Werten hin verschiebt (von $\epsilon = 0,17$eV bei $2,4 \cdot 10^{19}$cm^{-3} auf $\epsilon = 0,066$eV bei $2,5 \cdot 10^{21}$cm^{-3}). Bei der Extrapolation zur Dichte im Flüssigkeitsbereich wird eine Verschiebung des Ramsauer-Minimums bis in den Bereich thermischer Energien angenommen.

Wie Abb.7 zeigt, läßt sich diese Hypothese allerdings nicht mit dem Lekner-Modell in Einklang bringen.

In einer Reihe von nichtpolaren Flüssigkeiten hat sich eine Korrelation zwischen dem Beweglichkeitsmaximum und dem in Abschnitt 2.1.2 erwähnten Minimum in V_o herausgestellt. Diese Beobachtung und die durch einfache Modifikationen nicht zu behebende Unzulänglichkeit des Lekner-Potentials $U_{eff}(n)$ nimmt Cohen [3.44] zum Anlaß einer neuen Behandlung des Problems. Er geht nicht von einem am Atom zentrierten Einzelstreuungspotential aus, sondern von der Energetik des kollektiven Systems.

Das Elektron wird bei diesem Ansatz durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2\,m^*} + V_o + V_o' \,\Delta n \qquad (3.53)$$

beschrieben. Der letzte Term repräsentiert in Analogie zum Deformationspotential Shockleys (Gl.(3.23)) die Verschiebung der Leitungsbandkante V_o durch Dichtefluktuationen Δn. Die Größe des Fluktuationsterms ist durch den Koeffizienten $V_o' = \partial V_o / \partial n$ gegeben, der E_1 in Gl.(3.23) entspricht. Laut Gl.(3.42) sollte dann das Beweglichkeitsmaximum mit einem Minimum in V_o' zusammenfallen. Eine quantitative auswertbare Theorie zum Zusammenhang zwischen V_o und μ allerdings steht bis heute aus.

Mit abnehmender Dichte folgt auf das Beweglichkeitsmaximum ein Minimum, das - wie aus den Messungen in Argon [3.30] und Methan [3.33, 3.34] hervorgeht - an der kritischen Dichte n_c liegt. Die Lekner-Formel (3.48) läßt in der Tat eine starke Abnahme der Beweglichkeit zum kritischen Punkt hin erwarten, da χ_T hier unendlich wird (vgl. Egelstaff [3.45]). Lekner und Bishop [3.46] behandeln dieses Problem. Der Strukturfaktor $S(o) \simeq nk_B T \chi_T$ wird in der Nähe des kritischen Punktes über ein Funktional der Paarkorrelationsfunktion berechnet, das in diesem Dichtebereich keine Singularitäten aufweist. Für die Beweglichkeit am kritischen Punkt wird der Ausdruck

$$\mu_c = \frac{k_B T_c}{\epsilon_R} \mu_L (n_c, T_c, \tilde{a}_c) \qquad (3.54)$$

abgeleitet. μ ist die Beweglichkeit nach der Lorentz-Formel (Gl. (3.41)); T_c, n_c, $\tilde{a}_c$ sind die Temperatur, die Dichte und die Streulänge am kritischen Punkt. Die Energie $\epsilon_R = \hbar^2/(8mR^2)$ enthält die Korrelationslänge R, die sich aus der direkten Korrelationsfunktion bestimmen läßt und beim Durchgang durch den kritischen Punkt nur wenig variiert. Aus einer Abschätzung für die genannten Parameter ergibt sich für Argon eine Beweglichkeit von $\mu_c = 40\ cm^2V^{-1}s^{-1}$, während die Messungen von Jahnke et al. [3.30] einen Wert von $320\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ ergaben, allerdings bei überkritischem Druck. Lekner und Bishop diskutieren weiterhin die Möglichkeit, daß die Wechselwirkung des Elektrons mit dem dynamischen Fluktuationspotential zur Ausbildung lokalisierter Zustände führt. Die Elektronenbeweglichkeit ist dann durch stochastische Sprünge des Elektrons von Falle zu Falle bzw. durch die Lebensdauer der lokalisierenden Dichtefluktuationen bestimmt. Mit der Selbstdiffusionskonstante des Mediums D_a kommt man über die Nernst-Einstein-Beziehung zu der Abschätzung $\mu \simeq \frac{e D_a}{kT} \simeq 10^{-2} cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Beweglichkeitsminima dieser Größenordnung sollten in einem Temperaturbereich von $|T-T_c| < 0,2K$ beobachtbar sein. Messungen von Kimura und Freeman [3.31] in Xenon am kritischen Punkt, die mit hoher Temperaturauflösung durchgeführt wurden, konnten diese Vorhersage jedoch nicht bestätigen.

3.2.3 Hochfeldverhalten der Driftgeschwindigkeit

Die Lösung der Boltzmann-Gleichung führt, wie oben gezeigt, zu einer feldproportionalen Driftgeschwindigkeit, wenn der Einfluß der Felstärke $\vec{F}$ auf die Relaxationszeit vernachlässigt wird. Solange die Energieaufnahme des Elektrons im Feld kleiner ist als die im Stoß an die Atome des Mediums (der Masse M) übertragene Energie, ist diese Näherung gerechtfertigt.

Bei höheren Feldstärken $\vec{F}$ muß das Gleichgewicht zwischen den Raten der Energieaufnahme und des Energieverlustes wegen stationärer Bedingungen erhalten bleiben, und es gilt (mit der Relaxationszeit τ und der Elektronenenergie ϵ)

$$e \vec{F} \vec{v}_D = (2m^*/M) \frac{\epsilon}{\tau} \qquad (3.55)$$

Eine weitere Erhöhung der Feldstärke muß durch eine Verkürzung der mittleren Stoßzeit (sie ist identisch mit der Relaxationszeit) kompensiert werden. Substituiert man $v_D = \frac{e\tau}{m^*} \cdot F$ und $\epsilon = \frac{m^*}{2} v^2$ in Gl. (3.55), erhält man mit $\Lambda = v\tau$

$$e^2 F^2 \tau / m^* = (2m^*/M) \frac{m^*}{2} \Lambda^2 / \tau^3 \qquad (3.56)$$

Bei Phononenstreuung ist Λ unabhängig von der Elektronenenergie, so daß

$$\tau \sim F^{-1/2} \tag{3.57}$$

bzw.

$$v_D \sim F^{1/2} \tag{3.58}$$

folgen (Shockley [3.47]).

Diese Abhängigkeit wurde erstmals in Germanium beobachtet (Ryder, Shockley [3.48]). Bei der theoretischen Ableitung wird die Streuung an akustischen Phononen als Streuung an Quasiteilchen der Masse $M_P = kT/c^2$ mit der Schallgeschwindigkeit c behandelt (vgl. S. 53). Die Energiebilanz in Gl.(3.55) führt dann unter Berücksichtigung der Statistik zu

$$v_D \simeq 1{,}23\,(c/\mu_o\,|\vec{F}|)^{1/2} \tag{3.59}$$

$/\mu_o$ ist die Beweglichkeit im Bereich feldproportionaler Driftgeschwindigkeiten (Ohmscher Bereich). Im Übergang zum Verlauf nach Gl. (3.58) gelten die beiden Relationen gleichzeitig:

$$v_c = /\mu_o F_c = 1{,}23\,(c/\mu_o\,|\vec{F}_c|\,)^{1/2} \tag{3.60}$$

womit die kritische Feldstärke $F_c = 1{,}51\ c/\mu_o$ (3.61a)

bzw. die kritische Driftgeschwindigkeit

$$v_c = 1{,}51c \tag{3.61b}$$

definiert werden.

Im überkritischen Bereich bewirkt das äußere Feld eine Erhöhung der (sich im Stoß isotrop verteilenden) mittleren Elektronengeschwindigkeit und damit der Energie. Nimmt man weiterhin eine

Maxwell-Verteilung an, erfolgt mit $\epsilon = \frac{3}{2} k_B T_e$ eine Erhöhung der Temperatur des Elektronenensembles über die Temperatur des Gitters ("heiße" Elektronen).

Mit wachsender Feldstärke werden die Elektronen schließlich so weit aufgeheizt, daß die Anregung optischer Phononen der Energie ϵ_{op} möglich wird. Die Elektronen verlieren dabei ihre gesamte Energie, so daß sie zwischen zwei Stößen einen mittleren Impuls von $p = 0,5(2m^* \epsilon_{op})^{1/2}$ bzw. eine Driftgeschwindigkeit von $v_D = 0,5(\epsilon_{op}/2m^*)^{1/2}$ erreichen. Die statistische Behandlung liefert (s. Paul [3.49])

$$v_s = \left(\frac{8 \epsilon_{op}}{3 \pi m^*} \right)^{1/2} \qquad (3.62)$$

Die Driftgeschwindigkeit nimmt damit einen feldunabhängigen Sättigungswert ein. Dieser Effekt ist nach seiner Entdeckung in Germanium (Ryder und Shockley [3.48]) auch in amorphen Substanzen wie α-SiO_2 (Hughes [3.50]) sowie in flüssigen Edelgasen [1.10] beobachtet worden.

Die Lösung der Boltzmann-Gleichung nach Cohen und Lekner [1.12] beschreibt auch den Bereich heißer Elektronen. Aus den Gln. (3.43) erhält man eine Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion f_o mit der Lösung ($x = \epsilon / k_B T$)

$$f_o = (x + b)^b \, e^{-x} \qquad (3.63)$$

Der Parameter b beschreibt die Änderung der ungestörten Verteilung $f_o = e^{-x}$ durch den Einfluß der Feldstärke. Er ist definiert als

$$b = \frac{1}{3} \frac{(e F \Lambda_o)(e F \Lambda_1)}{(2m/M)(k_B T)^2} \qquad (3.64)$$

Abb. 10 (aus Miller, Howe, Spear [1.10]) zeigt Messungen in flüssigem Argon mit den Kurven nach Shockley (S) und nach Cohen und Lekner (C). Die Übereinstimmung ist gut. Oberhalb der kritischen Feldstärke laufen beide Kurven parallel mit $v_D \sim F^{1/2}$. Das Einsetzen der Sättigung wird durch die Cohen-Lekner-Kurve allein reproduziert. Die Abweichungen bei höchsten Feldstärken schreibt Lekner dem ungenau gemessenen Wirkungsquerschnitt bei hohen Elektronenenergien zu.

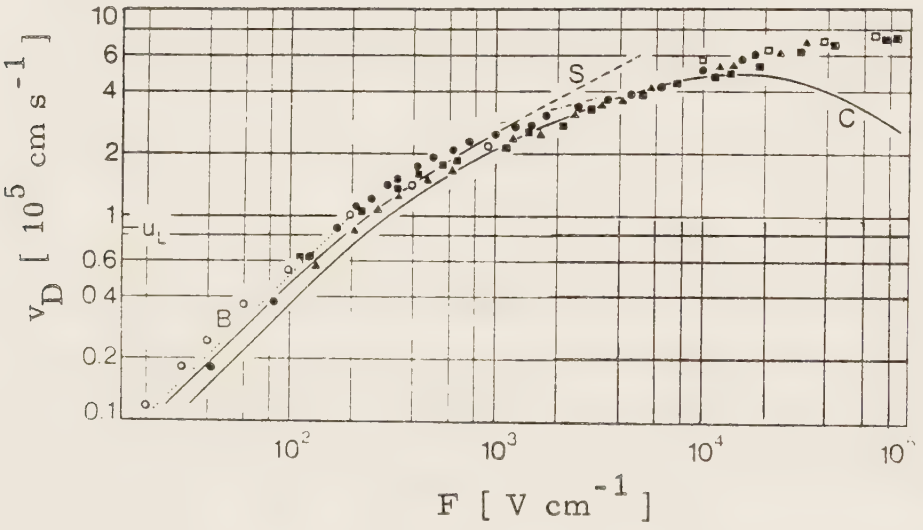


Abb. 10 - Die Driftgeschwindigkeit von Exzeßelektronen in flüssigem Argon als Funktion der Feldstärke (T = 85K).
Kurve S: berechnet nach der Shockley-Theorie über heiße Elektronen
Kurve C: berechnet nach Cohen und Lekner
u_L: Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit
(entnommen aus Miller, Howe, Spear [1.10])

An der kritischen Feldstärke gilt b = 1. Mit Gl. (3.46) und (3.47) erhält man daraus eine Relation zwischen dem mittleren relativen Energieverlust $\tilde{f}$ und der kritischen Feldstärke F_c:

$$\tilde{f} = \frac{1}{3}\, e^2 n\, \chi_T\, F_c^2\, \Lambda^2 / k_B T \qquad (3.65)$$

Substituiert man $\chi_T^{-1} = n M c^2$ mit der Zahlendichte n, der Atom- bzw. Molekülmasse M und der Schallgeschwindigkeit c und setzt man die kritische Driftgeschwindigkeit $v_c = \sqrt{\mu F_c}$ nach der Lorentz-Formel (3.41) ein, folgt ein Zusammenhang zwischen dem relativen Energieverlust und der Schallgeschwindigkeit des Mediums:

$$\tilde{f} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{v_c^2}{c^2} \qquad (3.66)$$

Wenn man die kritische Driftgeschwindigkeit $v_c = 1,51\ c$ nach Shockley (s. Gl. 3.61b) einsetzt, erhält man $\tilde{f} \simeq \frac{m}{M}$, also den zu erwartenden Wert für elastische Stöße.

Die formale Übertragung der Gl. (3.66) auf molekulare Flüssigkeiten führt zu Werten für $\tilde{f}$, die um Größenordnungen über dem elastischen Wert liegen. $\tilde{f}$ beschreibt dann die inelastischen Anregungen des gestoßenen Moleküls.

Eine ähnliche Beziehung wie Gl. (3.66) dient zur Beschreibung des relativen Energieverlustes driftender Elektronen ($\tilde{f}$) in Gasen (s. Cottrell, Walker [3.5]):

$$\tilde{f} = a \frac{v_D^2}{v^2} \qquad (3.67)$$

mit der ungerichteten Elektronengeschwindigkeit v und einer konstanten a der Größenordnung 1. Bei einer bestimmten, feldabhängigen Elektronentemperatur ($T_e = \frac{m}{2k_B} v^2$) stellt sich demzufolge eine um so höhere Driftgeschwindigkeit ein, je größer $\tilde{f}$ ist. Daneben wirkt die Abhängigkeit des Transportwirkungsquerschnitts $\sigma_c(\epsilon)$ in der Lorentz-Formel (3.41) von der Elektronenenergie ϵ. Beide Einflüsse werden in der Gleichung

$$v_D = \text{const.} \left[\frac{eF\tilde{f}(\epsilon)^{1/2}}{m\, n\, \sigma(\epsilon)} \right] \qquad (3.68)$$

berücksichtigt. Die Aufheizung des Elektronengases über die Temperatur der Gasmoleküle T_G wird durch den Townsend-Koeffizienten ausgedrückt, $k_T = T_e/T_G$, der aus Messungen der Driftgeschwindigkeit und der Diffusionskonstante bestimmt wird. Energieverlust und Driftgeschwindigkeit sind dann durch

$$\tilde{f} = 1{,}79 \cdot 10^{-14}\, v_D^2/k_T \qquad (3.69)$$

verknüpft (vgl. [3.51]).

3.3 Die Beweglichkeit lokalisierter Elektronen

Der Transport von Exzeßelektronen in lokalisierten Zuständen (s. Abschnitt 3.1.5) wird in unpolaren Flüssigkeiten durch verschiedene Prozesse ermöglicht:

a) die Bewegung der lokalisierenden Konfiguration selbst, wie z.B. bei der stabilisierten Blase in den leichten flüssigen Edelgasen;

b) die kurzzeitige Überführung des Elektrons in den quasifreien Zustand durch thermische Ablösung von der Haftstelle oder durch fluktuationsbedingte Auflösung des lokalisierenden Potentials ("trapping"-Modell);

c) stochastische, thermisch aktivierte Sprünge zwischen benachbarten Fallen nahe der Beweglichkeitskante oder Tunnelprozesse mit Phononenaustausch ("hopping"-Modell);

d) Tunnelprozesse zwischen nahezu isoenergetischen lokalen Zentren im Innern der Beweglichkeitslücke.

Für amorphe Halbleiter lassen sich die verschiedenen Bereiche des elektronischen Energiespektrums spezifischen Transportprozessen zuordnen und Modelle angeben, die die beobachtete Größenordnung und das Temperaturverhalten der Beweglichkeit reproduzieren (s. Fritzsche [3.22]). In Abb. 5 (Abschnitt 3.1.5) sind die Formeln und die Abschätzungen für die Beweglichkeitswerte im nichtkristallinen Festkörper enthalten (s. Spear [3.23]). Für Flüssigkeiten ist der experimentelle Zugang zur Energiestruktur indessen stark eingeschränkt, so daß Differenzierungen zwischen den verschiedenen Arten der Fallen und der Transportmechanismen meistens hypothetisch bleiben.

Die Untersuchungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen mit niedriger Beweglichkeit weisen über weite Temperaturbereiche einen thermisch aktivierten Verlauf gemäß

$$\mu = \mu_o \, e^{-\frac{E_A}{kT}} \qquad (3.70)$$

mit Aktivierungsenergien von wenigen 0,1eV auf (W.F. Schmidt [2.28]). Für diese Gruppe von Flüssigkeiten werden als dominierende Transportmechanismen die Prozesse b) und c) der obigen Aufstellung angenommen. Prozesse nach a) ergeben zu niedrige Beweglichkeiten, ebenso solche nach d), die nur bei tiefen Temperaturen in der festen Phase zu beobachten sind.

Nach dem trapping-Modell (Minday, Schmidt, Davis [2.25]; Davis, Schmidt, Brown [3.52]; Schiller [3.53]) wird die Bewegung des quasifreien Elektrons (mit der Beweglichkeit μ_f) durch den Einfang in eine Falle für eine Zeit τ unterbrochen. Mit der Einfangfrequenz ν erhält man nach Frommhold [3.54] für die Beweglichkeit

$$\mu = \mu_f (1 + \nu \tau)^{-1} \qquad (3.71)$$

Wenn sich das Elektron überwiegend im lokalisierten Zustand aufhält ($\nu\tau \gg 1$) und die Delokalisierung aus der Falle thermisch aktiviert wird ($\tau = \tau_o e^{E_A/k_B T}$), folgt

$$\mu = \frac{\mu_f}{\nu \tau_o} e^{-E_A/k_B T} \qquad (3.72)$$

Schiller [3.53] berechnet die Wahrscheinlichkeit P für die Elektronenlokalisierung für eine kontinuierliche Fallenverteilung p(E) um einen Mittelwert E_t mit der Breite $\Delta\sigma$, wobei über alle Energiewerte bis zur Leitungsbandkante V_o integriert wird:

$$P = \int_{-\infty}^{V_o} p(E)dE \qquad (3.73)$$

Die Beweglichkeit ergibt sich aus der Formel

$$\mu = \mu_f(1-P) \qquad (3.74)$$

die mit Gl. (3.71) äquivalent ist. Mit dem thermodynamischen Wert für die Energiefluktuation $\Delta\sigma^2 = k_B T^2 C_v$ (C_v ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen), erhält man gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Aktivierungsenergien (E_A in Gl. (3.70)) und eine Korrelation zwischen der Beweglichkeit und V_o (s.Schiller[3.55]).

Die Anwendung des trapping-Modells bei der Beschreibung des experimentellen Befundes erweist sich allerdings als problematisch, da sich für μ_f in Gl.(3.74) und (3.71) für die meisten Substanzen unrealistisch hohe Werte ergeben.

Cohen [3.56, 3.44] und Kestner und Jortner [3.57] behandeln den Transport lokalisierter Elektronen in Anlehnung an das trapping-Modell als Perkolationsproblem. Danach existieren im Medium aufgrund langwelliger Fluktuationen mikroskopische Volumina unterschiedlicher Energie E, in denen sich eine entsprechende Beweglichkeit $\mu(E)$ einstellt. Je nach der Lage der Energieniveaus dieser Zellen bezüglich der Beweglichkeitskante ergeben sich Volumenbereiche mit frei beweglichen Elektronen, deren Anteil C am Gesamtvolumen mit der Lokalisierungswahrscheinlichkeit P (in Gl.(3.74) zusammenhängt (C = 1-P).

Das hopping-Modell geht von der Vorstellung aus, daß die Trägerbewegung klassisch durch Diffusion beschrieben werden kann (Cohen [3.58]). Mit der Diffusionskonstanten $D = \Lambda^2/\tau$ (Λ ist die mittlere Sprungweite und τ die Verweilzeit in einem lokalisierten Zustand) folgt aus der Nernst-Einstein-Beziehung bei thermischer Aktivierung der Sprungprozesse

$$\mu = \frac{e\,\Lambda^2}{k_B T\,\tau_o}\, e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \qquad (3.75)$$

für die Beweglichkeit in Übereinstimmung mit dem über weite Bereiche beobachteten Temperaturverlauf.

Das hopping-Modell dient auch zur Beschreibung des Transports des kleinen Polarons (s.Abschnitt 3.1.5). Unter Berücksichtigung des Austauschintegrals zwischen benachbarten Molekülorbitalen, J, und der lokalisierenden Elektron-Phonon-Kopplung, die durch den Parameter γ beschrieben wird, berechnet Glarum [3.59] in Übereinstimmung mit Holstein [3.27] und Spear [3.23] für die Beweglichkeit (ω_D ist die Debey-Frequenz):

$$\mu = \frac{e\Lambda^2}{\hbar^2}\left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{J^2}{(\hbar\omega_D)^{1/2}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\gamma\hbar\omega_D}{4k_BT}} \qquad (3.76)$$

Mit der Polaron-Bindungsenergie $W_P = 1/2\ \gamma\hbar\omega_D$ (Spear) erhält man für $W_P \gg k_BT$ denselben Temperaturverlauf wie in Gl. (3.75). (Für den Bereich schwacher Phononenkopplung $\gamma\hbar\omega_D \simeq 4\,k_BT$ folgt wieder $\mu \sim T^{-3/2}$ in Übereinstimmung mit den Formeln für quasifreie Träger).

Glarum diskutiert Gl.(3.76) für die Verhältnisse in organischen Molekülkristallen. Hier sind das Austauschintegral J zwischen benachbarten Molekülen und damit die Breite des Leitungsbandes (in Anthracen ca.0,015eV) klein gegenüber der Elektron-Phonon-Kopplung, die zur Bildung des kleinen Polarons führt und deren Energie durch $\hbar\omega_D$ angenähert wird, so daß $J \ll \hbar\omega_D$ gilt. Nimmt man eine Lokalisierungszeit τ an, die länger ist als eine Phononenperiode ($\omega_D\tau \gg 1$), und setzt man für die Sprungweite Λ den intermolekularen Abstand a ein, folgt aus Gl. (3.76) eine Abschätzung für die Größe der Beweglichkeit lokalisierter Elektronen:

$$\mu \ll ea^2/\hbar \simeq 1\ cm^2V^{-1}s^{-1} \qquad (3.77a)$$

Unter der umgekehrten Annahme quasifreier Zustände, die durch Phononenstreuung nur geringfügig modifiziert werden ($\hbar\omega_D \ll J$), kommt Glarum zu der Abschätzung

$$\mu \gg ea^2/\hbar \qquad (3.77b)$$

Damit ist das Übergangsgebiet zwischen dem Transport in quasifreien bzw. über lokalisierte Zustände durch die Größenordnung der Beweglichkeit $\mu \simeq 1cm^2V^{-1}s^{-1}$ markiert.

Außer niedrigen Nullfeldbeweglichkeiten zeigt sich in Flüssigkeiten mit lokalisierten Überschußelektronen ein überproportionaler Anstieg der Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldstärken.

Im Rahmen des trapping-Modells führt das äußere elektrische Feld zu einer Abflachung des Fallenpotentials in Feldrichtung. Mit der Fallentiefe E_A und dem Radius R gilt bei der Feldstärke F (LeBlanc [3.60])

$$\mu = \mu_o e^{-\frac{E_A - eFR}{k_B T}} \qquad (3.78)$$

womit sich die experimentell gefundene Feldabhängigkeit jedoch nicht zufriedenstellend reproduzieren läßt (vgl. W.F.Schmidt [2.28]).

Nach dem hopping-Modell bewirkt das angelegte elektrische Feld eine Erhöhung der Sprungrate in Feldrichtung und eine Erniedrigung in der Gegenrichtung. Bagley [3.61] leitet folgende Beziehung ab (mit den Symbolen aus Gl.(3.75)):

$$\mu = \frac{e \Lambda^2}{k_B T \tau_o} e^{-E_A/k_B T} \cdot \frac{2k_B T}{eF\Lambda} \sinh\left(\frac{eF\Lambda}{2k_B T}\right) \qquad (3.79)$$

Denselben Ausdruck finden Efros [3.62] und Austin und Mott [3.63] für die Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit des kleinen Polarons.

Die Driftbeweglichkeitsmessungen in den flüssigen n-Alkanen von Äthan bis Butan (Schmidt, Bakale, Sowada [3.64], Sowada [3.65]) ergeben eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell (s.Abb. 11). Die ermittelten Sprungweiten von $\Lambda = 20...40$ Å weisen darauf hin, daß der Vergleich mit dem kleinen Polaron, das zwischen benachbarten Gitterplätzen springt, nur begrenzte Gültigkeit hat. Die Lokalisierung des Elektrons erfolgt vermutlich nicht am einzelnen Molekül,

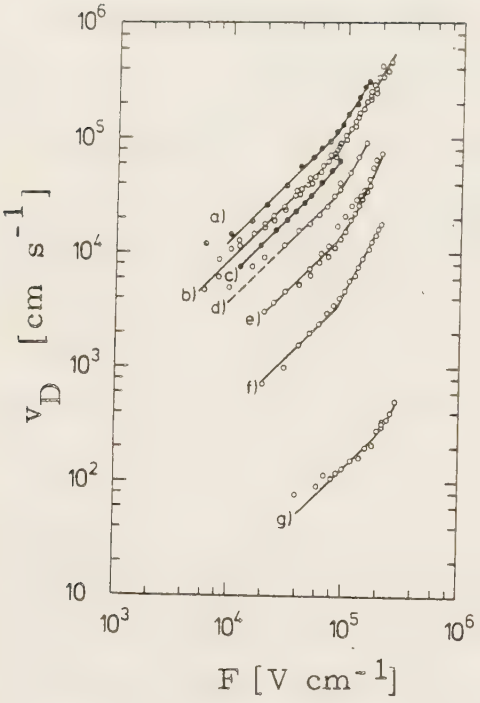


Abb. 11 - Elektronendriftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in flüssigem Äthan bei verschiedenen Temperaturen:
(a) 216K;
(b) 197K;
(c) 180K;
(d) 170K;
(e) 155K;
(f) 142K;
(g) 111K;

(entnommen aus W.F.Schmidt et al.) [3.64])

sondern muß als kollektiver Prozeß aufgefaßt werden. Diesen Aspekt unterstützen Driftmessungen von Minday, Schmidt und Davis [3.66] in Mischungen von n-Hexan und Neopentan, wo die beobachtete Aktivierungsenergie linear mit wachsender Hexankonzentration ansteigt.

4. AUFGABENSTELLUNG

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sollen zur weiteren Aufklärung der Eigenschaften von Exzeßelektronen in nichtpolaren Flüssigkeiten beitragen.

Es war nicht möglich, die Experimente zur Dynamik und zur Energetik an derselben Substanz durchzuführen. Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an flüssigen Alkanen erwiesen sich im Verlauf der Messungen wegen begrenzter Probenreinigung als zur Zeit noch undurchführbar. Speziell im Falle des flüssigen Äthans wären Probleme der Druckbelastbarkeit der Photoleitfähigkeitszelle und der Temperaturkontrolle hinzugekommen. Nachdem im flüssigen Äthan der Nachweis des Übergangs zum Elektronentransport in quasifreien Zuständen gelungen war, wurden die Untersuchungen zur Photoleitung deshalb am flüssigen Tetramethylsilan durchgeführt. Diese Substanz war darüber hinaus auch besser für Driftmessungen bei höchsten elektrischen Feldstärken geeignet.

1.) In der Gruppe der flüssigen Alkane besteht ein ungewöhnlich hoher Sprung in der Größe der Elektronenbeweglichkeit zwischen den beiden einfachsten Vertretern: In Methan beträgt sie 400 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ und in Äthan $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ (bei T = 111K).

In flüssigem Methan konnten alle Merkmale quasifreier Exzeßelektronen nachgewiesen werden, wie sie vom flüssigen Argon her bekannt waren: eine hohe Nullfeldbeweglichkeit in der Nähe des Tripelpunktes, die mit abnehmender Dichte durch ein ausgeprägtes Maximum geht und eine unterproportionale Feldstärkeabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit im Hochfeld (Erzeugung heißer Elektronen) (Bakale,W.F. Schmidt [2.22], Engels, Kimmenade [3.33]).

Driftmessungen in flüssigem Äthan bei Dichten weit über dem kritischen Wert ($n \gtrsim 2,5\ n_c$) hatten gezeigt (Schmidt, Bakale, Sowada [3.64]), daß die Elektronen die typischen Merkmale des Transportes über lokalisierte Zustände aufweisen, nämlich eine kleine Nullfeldbeweglichkeit ($\mu \ll 1\ cm^2V^{-1}s^{-1}$) mit einem Temperaturverlauf nach Arrhenius über einen großen Bereich und eine dem hopping-Modell entsprechende überprotionale Feldstärkeabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldern. Andererseits lagen Ergebnisse in gasförmigem Äthan bei Dichten von $n \lesssim 0,25 n_c$ von Huber [4.1] vor, die sich unter der Annahme eines Resonanzeinfangs der driftenden Elektronen interpretieren ließen.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten Driftbeweglichkeitsmessungen in fluidem Äthan im noch nicht untersuchten Dichtebereich von etwa $0,25\ n_c$ bis $2,5\ n_c$ durchgeführt werden. Dabei erschien es erstrebenswert, die Messungen entlang der Dampfdruckkurve durch den Übergang zum Bereich fluider Zustände im Phasendiagramm zu ergänzen, um so die Einflüsse von Temperatur- und Dichteänderungen separieren zu können.

Ziel dieser Untersuchungen sollte es sein, den Übergang zu quasifreien Elektronenzuständen und die Existenz eines Beweglichkeitsmaximums zu klären sowie ein genaueres Bild über die Einflüsse der thermodynamischen Zustandsgrößen auf den Elektronentransport zu erhalten.

2.) Dieses Programm der Beweglichkeitsmessungen erforderte eine gewisse Weiterentwicklung der experimentellen Technik. Zur möglichst weiten Erfassung des Phasendiagramms sollte eine Meßzelle konstruiert werden, die Drücken weit über den kritischen Wert ($p_c = 48,7$ bar) hinaus standhält und sich in einem vorhandenen Badthermostaten in einem möglichst großen Bereich um die kritische Temperatur ($T_c = 305,33K$) herum temperieren läßt.

Zur Ladungsträgererzeugung stand ein 15 MeV-Linearbeschleuniger mit einer minimalen Pulsdauer von 2ns zur Verfügung. Um die Messungen der Elektronendriftzeiten, deren Dauer wegen der endlichen Probenreinheit nach oben auf $t_D \lesssim 2\,\mu s$ begrenzt war, zu möglichst kurzen Zeiten ($t_D \simeq 10ns$) - bzw. möglichst kleinen Elektrodenabständen - hin auszudehnen, sollten die elektrischen Eigenschaften der Leitfähigkeitsmeßzelle so beschaffen sein, daß die Zeitauflösung des vorhandenen Oszilloskops und des schnellen Impulsverstärkers (beide haben eine Bandbreite von 500MHz) voll ausgenutzt werden. Der gesamte Meßkreis sollte eine Anstiegszeit von nicht mehr als $t_R \simeq 1ns$ haben.

Die Möglichkeit, bei kleinen Elektrodenabständen zu messen, erleichtert darüber hinaus die Applikation hoher Feldstärken (bis zu einigen $10^5 V cm^{-1}$), die zur Beobachtung von Hochfeldeffekten erforderlich sind.

3.) Unter Einsatz einer solchen Meßzelle sollte der Versuch unternommen werden, die Hochfelduntersuchungen in molekularen nichtpolaren Flüssigkeiten mit quasifreien Elektronen weiterzuführen. Das Interesse war dabei insbesondere auf die eventuelle Sättigung der Driftgeschwindigkeit gerichtet, die bisher nur in den flüssigen schweren Edelgasen nachgewiesen werden konnte.

Als Substanz wurde Tetramethylsilan (TMS) ausgewählt. Erzeugung und Transport von Exzeßladungsträgern sind in dieser Flüssigkeit intensiv erforscht worden, außerdem war dieselbe Substanz aus Gründen der leichten experimentellen Handhabbarkeit für Ionisationsmessungen vorgesehen.

4.) Messungen der Photoleitfähigkeit in TMS sollten weitere Informationen zur Struktur des elektronischen Energiespektrums liefern und so einen neuen experimentellen Zugang zur Erforschung nichtpolarer Flüssigkeiten eröffnen.

Außer der Verschiebung der Ionisationsschwelle beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit sollte die spektrale Abhängigkeit der Photoionisation in der Nähe dieser Energie untersucht werden. Dabei bestand die Aussicht, bereits aus der Physik kristalliner Halbleiter bekannte Schwellwertgesetze zu finden und damit Hinweise auf die Bandstruktur in der Flüssigkeit zu erhalten.

Der Einsatz von Synchrotronstrahlung erleichtert die Aufnahme solcher Spektren. Für die Messungen sollte eine Photoleitfähigkeitsmeßzelle für den nahen Vakuum-UV-Bereich ($\lambda \geqslant 110\,nm$) zum Anschluß an einen Monochromator hoher Intensität am Speicherring des DESY (Hamburg) konstruiert werden.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Wie bereits in Kap.2 diskutiert wurde, setzen Untersuchungen an Überschußelektronen in dielektrischen Flüssigkeiten eine hochgradige Reinigung der Proben voraus, worauf ein erheblicher Anteil des experimentellen Aufwandes entfällt.

Für die Ladungsträgererzeugung stand ein Linearbeschleuniger mit kurzer Pulsdauer zur Verfügung, so daß die Beweglichkeiten direkt über die Driftzeitmethode bestimmt werden konnten. Zur Erweiterung des Meßbereichs wurde eine neue Leitfähigkeitsmeßzelle hoher Zeitauflösung entwickelt, die für die geplanten Messungen in komprimiertem Äthan geeignet war. Die Photoleitfähigkeitsmessungen wurden mit Synchrotronstrahlung im Schumann-Bereich des Vakuum-Ultraviolett durchgeführt, woraus sich die Anforderungen an die Leitfähigkeitsmeßzelle ergaben.

5.1 Probenpräparation

Die maximal zulässigen Konzentrationen an elektronegativen Verunreinigungen ("Elektronenfängern") ergeben sich, wie in Kap. 2.2.1 dargestellt, aus der Relation $k_S[S] \ll t_D^{-1}$ (mit der Anlagerungskonstanten k_S der Fängerkonzentration [S] und der Driftzeit t_D).

Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Qualitäten benutzt:

- Äthan, 99,98%, Philips 66 Hydrocarbons Research Grade, mit 0,02% Propylen und Spuren von Äthylen und Propan (Herstellerangaben)
- Tetramethylsilan, Uvasol, Merck 8183.

Die Handhabung der Proben von der Substanzentnahme bis zur Füllung der Meßzelle erfolgte unter Hochvakuum, um atmosphärische Verunreinigungen auszuschließen. Zu diesem Zweck wurde ein Turbomolekularpumpstand aufgebaut, der in Abb. 12 schematisch dargestellt ist. Die wichtigsten Kenngrößen sind in Tab. 6 enthalten.

Tab. 6 - Kenngrößen für den Turbomolekularpumpstand

Ausheiztemperatur (am Rezipienten):	ca. 230 °C
Endvakuum (15 Stunden nach 4stündigem Ausheizen) gemessen mit Penning-Meßröhre Leybold PR45):	$4 \cdot 10^{-8}$ mbar
Vorvakuum (ggf. nach 1/2-stündigem Betrieb mit Gasballast):	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar
Leckrate (bei geschlossenem Balgzugschieber):	$5 \cdot 10^{-7}$ mbar l s^{-1}
Turbomolekularpumpe: Pfeiffer TPU 100, Saugleistung 100 ls^{-1}	
Vorpumpe: Edwards EDM20, Saugleistung 20 m^3h^{-1}	

Der entscheidende Vorteil dieser Anordnung ist das im UHV-Bereich liegende Endvakuum, das im Unterschied zu Diffusionspumpständen keine Treibmittelpartialdrücke enthält. Hinzu kommt die Belastbarkeit der Turbomolekularpumpe mit Drücken bis zu einer Atmosphäre, die ein bequemes Evakuieren erlaubt. (Zum Abpumpen größerer Substanzmengen wurde eine Bypass-Leitung zur Vorpumpe eingebaut.) Bis auf den Balgzugschieber unmittelbar über der Turbomolekularpumpe, der mit einem Viton-O-Ring gedichtet ist, sind alle Komponenten des Hochvakuumteils aus Metall bzw. Glas, so daß neben der hohen Evakuierbarkeit eine Kontamination der Probe durch organische Dichtmaterialien weitgehend ausgeschlossen ist. Die Vorpumpe hat am Einlaß ein Sicherheitsrückschlagventil (Verschluß bei Betriebsausfall) und ist mit einer Ad-

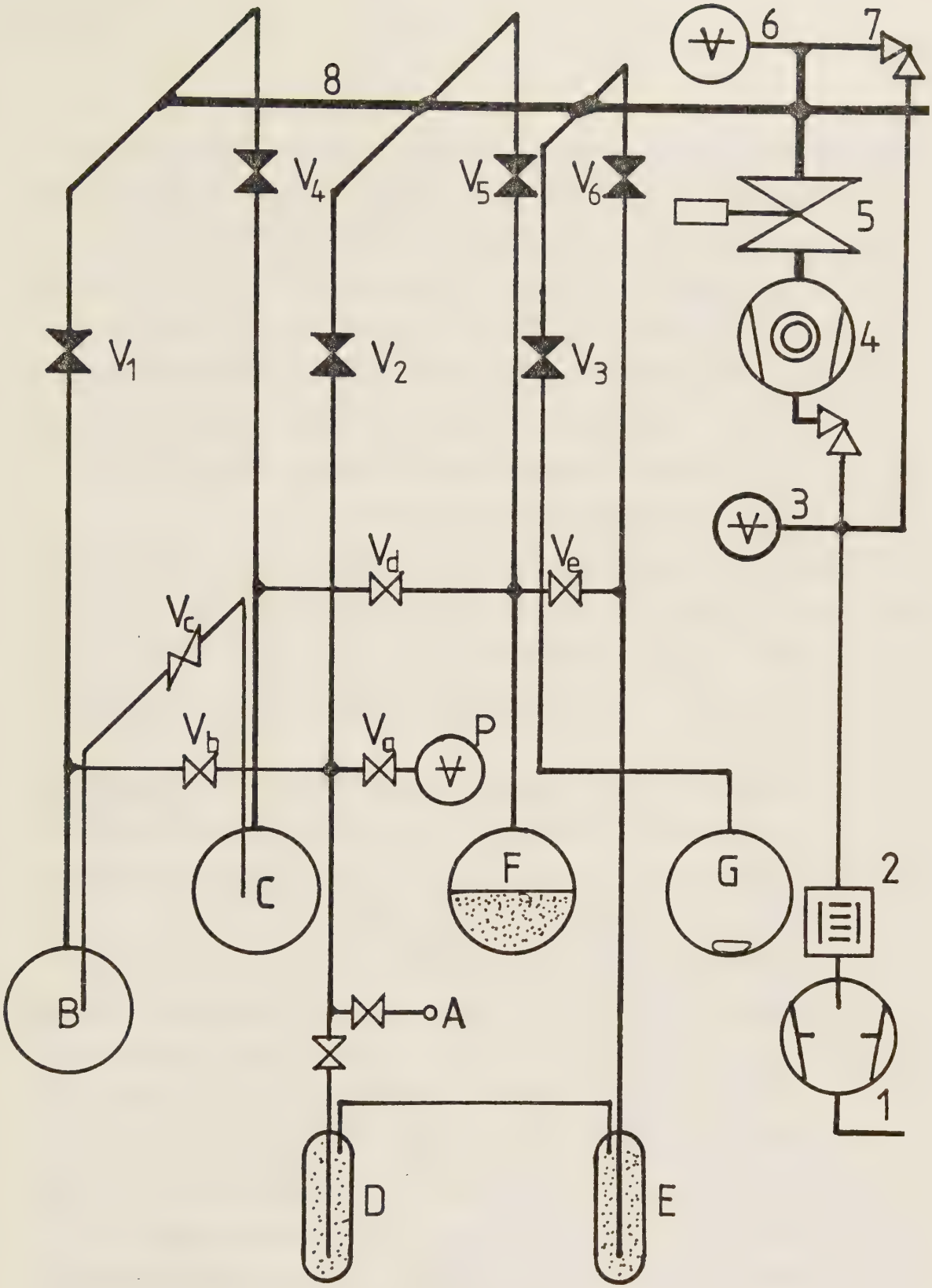


Abb. 12 - Turbomolekularpumpstand
1-Vorpumpe, 2-Adsorptionsfalle, 3-Pirani-Meßröhre, 4-Turbomolekularpumpe, 5-Balgzugschieber, 6-Penning-Meßröhre, 7-Bypass-Eckventil, 8-Rezipient, V-Ventile, A-Anschlußöffnung, B,C-Glaskolben zur Entgasung, D,E-Adsorptionssäulen, F,G-Vorratskolben, P-Manometer

sorptionsfalle versehen, um das Eindringen von Pumpenöldämpfen in den Hochvakuumteil zu verhindern. Der Rezipient besteht aus NW100-Edelstahlrohren, um eine möglichst hohe effektive Saugleistung bis zu denEinlaßventilen hin (Edelstahl-Faltenbalgventile Nupro SS-8-BW mit 7,9mm Öffnung) zu erzielen. Für die anschließenden Evakuierungsleitungen wurden 1/2" -Swagelok-Komponenten aus Edelstahl verwendet, für die Nebenschlußleitungen zum Substanztransfer 1/4"-Komponenten und Faltenbalgventile (Nupro SS-4-H). Die Glasgefäße sind über Glas-Metall-Übergänge angeschlossen.

Die einzelnen Schritte zur Probenbehandlung sollen anhand der Reinigung von Äthan dargestellt werden (vgl.Abb. 12):

1. Verbindung der Gasflasche mit der Ausgangssubstanz mit Anschluß A und Evakuierung der Anschlußleitung auf $p \simeq 10^{-5}$ mbar.
2. Kondensation der Ausgangsmenge (ca.250 ml) in den evakuierten Kolben B durch Ventil V_b (alle anderen angrenzenden Ventile geschlossen) bei T = 77K (fl.Stickstoff; Druckregelung über Ventil an der Gasflasche).
3. Kondensation in einer Kühlfalle zur Abtrennung flüchtiger Verunreinigungen (Entgasung): Von Kolben B wird das Kühlbad entfernt, Kolben C, der auf $p \leq 10^{7}$ mbar evakuiert ist, wird auf T = 77K abgekühlt. Durch V_c wird die Probe aus B eingelassen, wobei die flüchtigen Komponenten abgepumpt werden und die Probensubstanz an der Kolbenwand kondensiert. Die letzten 5 cm^3 in B, die einen vergleichsweise hohen Anteil an Komponenten mit niedrigem Dampfdruck enthalten, werden anschließend abgepumpt.
4. Zweimalige Wiederholung des Entgasungszyklus , bis über der verfestigten Probe im Sammelkolben bei laufender Pumpe ein Druck von $p \simeq 10^{-6}$ mbar gemessen wird.

5. Adsorption: Die Probe im Vorratskolben wird auf ca. 200K (Trockeneis in Aceton) erwärmt, anschließend als Dampf über die gut evakuierten ($p \simeq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) Adsorptionssäulen D und E geleitet und dann (über V_e) im Kolben F einkondensiert (T = 77K), der aktiviertes Silicagel enthält. Die Säulen sind mit Silicagel (D) bzw. Aktivkohle (E) gefüllt, die frisch aktiviert sind (s. Tab. 7).

Tabelle 7 - Aktivierung der Adsorptionssäulen

Adsorbant	Aktivierungstemp. °C	Restdruck bei heißer Säule [mbar]
Silicalgel (Kieselgel 60, Korngröße 0,2...0,5mm Merck 7733)	400	$5 \cdot 10^{-6}$
Aktivkohle (gekörnt, 1,5mm, Merck 2514)	800	10^{-5}
Molekularsieb (Linde 4Å, Merck 5708)	300...350	$5 \cdot 10^{-6}$

Zur besseren Adsorption werden die Säulen abgekühlt (bis nahe über die Verflüssigungstemperatur, bei Äthan auf 200K). Der Sammelkolben ist ebenfalls mit Silicagel gefüllt, das frisch aktiviert ist. Die Probe wird bei einem Dampfdruck von 1...2 bar gehalten (T = 200K), um bei eventuellen Lecks das Einkondensieren von Luft zu verhindern.

6. Entnahme der Probenmenge vom Sammelkolben und Zellfüllung: Kondensation in den hochevakuierten Kolben C (über V_d), anschließend Entgasungszyklus (s. (3)). Die Meßzelle wird an A angeschlossen, evakuiert ($p < 10^{-6}$ mbar) und anschließend mehrere Male mit der hochgereinigten Probensubstanz gespült. Danach wird die Meßzelle durch Einkondensieren der gewünschten Menge gefüllt.

Der zusätzliche Einsatz eines 4Å-Molekularsiebes im Adsorptionszyklus brachte keine deutliche Verbesserung. Die physikalischen Reinigungsmethoden lassen sich durch chemische Verfahren wie Katalyse oder Reduktion an heißem Kupfer ergänzen. Im vorliegenden Fall wurde die Probe über einem frisch hergestellten Natriumspiegel aufbewahrt. Nach 15 Stunden zeigte sich bei Äthan ein geringer Reinigungseffekt, der sich durch längere Na-Einwirkung jedoch nicht weiter steigern ließ. Das Durchleiten des Äthans durch eine Natrium-Kalium-Legierung (NaK) (22:78, Ventron Nr.88503) brachte keinen sichtbaren Erfolg.

Die Reinigung des TMS erfolgte wie beim Äthan. Dabei wurde die Ausgangssubstanz zuerst mit hochreinem Argon durchströmt, um atmosphärische Gase zu verdrängen. Die Flüssigkeit wurde dann durch eine Säule mit aktiviertem Silicagel in einen evakuierten Kolben gegossen, der anschließend an die Vakuumanlage angeschlossen wurde. Die Entgasungszyklen wurden bei einer Sammeltemperatur von T = 77K und versuchsweise T = 100K (Schmelzpunkt von Aceton) zur besseren Entfernung von O_2 durchgeführt. Die Adsorptionssäulen wurden auf ca. 280K gehalten. Die danach durchgeführte chemische Reinigung über NaK zeigte hier nach anschließender Destillation gute Resultate.

Die Analyse der gereinigten Probensubstanz auf Art und Konzentration verbleibender Verunreinigungen würde aufwendige Methoden mit nanomolarer Empfindlichkeit - wie Gaschromatographie und Massenspektrometrie - erfordern. Einfacher und letztlich entscheidend ist die Kontrolle im Leitfähigkeitsexperiment selbst.

Abb.13a zeigt den Abfall des elektronischen Leitfähigkeitssignals, der (bei geringer Feldstärke) den Elektroneneinfang durch Restverunreinigungen darstellt. Die beobachtete Halbwertszeit ist ein Maß für die Probenreinheit und bildet eine obere Grenze für die meßbare Driftzeit im Beweglichkeitsexperiment.

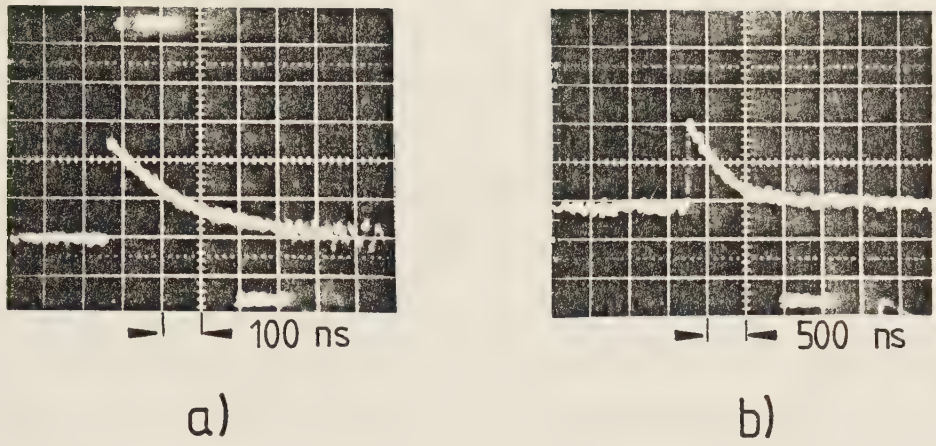


Abb. 13 - Abfall des Elektronenstroms in flüssigem Äthan bei niedriger Feldstärke (50 V / 0,04 cm) - a) vor, b) nach Bestrahlung der gefüllten Zelle an der Co^{60}-Quelle.

Die Bestrahlung der gefüllten Zelle an einer 20 kCi ^{60}Co-Quelle mit einer Dosis von 50...100krad führte bei Proben hoher Reinheit zu einer Verlängerung der Halbwertszeit. Eine Erklärung dieser zusätzlichen Verminderung der Elektronenanlagerung liegt möglicherweise in der strahlenchemischen Umwandlung von Fängermolekülen in Substanzen geringerer Elektronegativität beziehungsweise in der Anlagerung dieser Reaktionsprodukte an den Zellwänden, wo sie als Oberflächenladungen gebunden werden könnten. Eine weitere Erhöhung der γ-Bestrahlungsdosis führt zur Zersetzung der Probensubstanz und reduziert die Halbwertszeit wieder. Abb. 13b zeigt den Effekt verminderter Elektronenanlagerung nach ^{60}Co-γ-Bestrahlung. Während im Ausgangsmaterial die Halbwertszeit etwa 150 ns beträgt, ist sie nach Bestrahlung auf etwa 400 ns angestiegen. Die Wirksamkeit dieser Behandlung war allerdings auf wenige Stunden begrenzt, was für eine allmählich einsetzende Reaktivierung der Fängersubstanzen spricht.

Ein besonderes Problem stellten Messungen bei Feldstärken im Bereich des dielektrischen Durchschlags der Flüssigkeit dar. Bei den Hochfeldmessungen im Tetramethylsilan wurde die Erfahrung gemacht, daß Proben, die im letzten Reinigungszyklus weniger intensiv entgast worden waren, einer höheren Feldstärke standhielten. Die verbleibenden O_2-Spuren sind vermutlich bis zu einem gewissen Grade in der Lage, die Entwicklung von zum Durchschlag führenden Elektronenlawinen durch Elektroneneinfang aufzuhalten (s.Gallagher [1.20], S.90).

Als entscheidend für den Einsatz höchster Feldstärken erwies sich die langsame Steigerung der Spannung (maximal 20V/s) während einer Meßreihe.

Bei der Füllung der Meßzelle wurde eine Glasfritte vorgeschaltet, um in der Flüssigkeit schwebende Staubpartikel zurückzuhalten. Ihre Rolle bei der Auslösung des dielektrischen Durchschlags konnte in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen werden (s.Gallagher [1.20],S.95).

Unter Einhaltung der genannten Maßnahmen gelang in flüssigem Tetramethylsilan die Erzeugung einer Feldstärke von $F = 220\ kV\ cm^{-1}$, ohne daß Anzeichen für einen bevorstehenden Durchschlag, wie etwa Teilentladungsspitzen im Leitfähigkeitssignal, hätten beobachtet werden können.

5.2 Beweglichkeitsmessungen

5.2.1 Meßmethode und experimenteller Aufbau

Zur Ladungsträgererzeugung wurde die Bremsstrahlung eines 15 MeV-L-Band-Linearbeschleunigers eingesetzt. Dieses Verfahren führt, wie in Abschnitt 2.1 bereits diskutiert, zu einer homogenen Ladungsträgerverteilung innerhalb der Pulsdauer von $t_P \geq 2ns$. Dadurch wird die Beweglichkeitsmessung nach der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Driftzeitmethode ermöglicht, die sich als direktes Meßverfahren ohne Dosis- und G-Wert-Bestimmung auszeichnet. Darüber hinaus läßt sich für die Meßzelle eine einfache Parallelplatten-Elektrodenanordnung verwenden, die - im Unterschied zu Shutter-Methoden - für Messungen bei höchsten Feldstärken (bis zum dielektrischen Durchschlag in der Probe) geeignet ist.

Der Meßaufbau folgt dem Schema aus Abb.2 und ist in Abb.14 dargestellt.

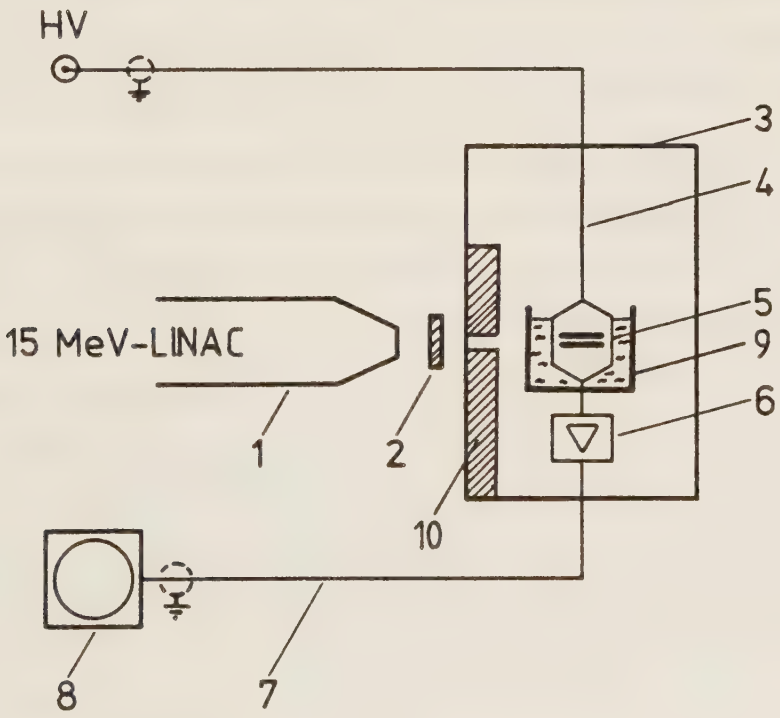


Abb.14 - Experimenteller Aufbau (Bezeichnungen s.Text)

Die Abbremsung der Beschleunigerelektronen erfolgte in einem Blei- oder Aluminiumtarget (2). Durch eine Öffnung in der Gamma-Abschirmung (10cm Blei (10))wurde der Elektrodenspalt der Meßzelle (5) bestrahlt. Die Hochspannung wurde vom geregelten Netzgerät (HV) (Keithley 246 (0...3kV) oder Nucletron NU 352A (0...20kV)) über ein Entladungs-Koaxialkabel (4) (RG 213/U, 60m lang) an die obere Elektrode der Zelle geführt. Das Leitfähigkeitssignal wurde hinter der Zelle im Vorverstärker (6) verstärkt und über das Koaxialkabel (7) an den Oszillographen (8) in der Kontrollkabine übertragen. Die Zelle ließ sich in einen Badthermostaten (9) eintauchen, der über Kontrolleitungen von der Kabine aus gesteuert wurde. Die Spannungen von Temperatur- und Druckaufnehmer an der Meßzelle wurden ebenfalls zurMessung in die Kabine übertragen.

Wegen hoher HF-Störpegel im Bestrahlungsraum wurde das Experiment in einem doppelt geschirmten Faraday-Käfig (3) aufgebaut, dessen äußererSchirm über einen Metall-Wellschlauch mit der Kontrollkabine (ebenfalls ein Faraday-Käfig) verbunden war. Sämtliche Verbindungsleitungen wurden durch diesen Wellschlauch geführt. Die Schirmungen der Koaxkabel ((4) und (7)) waren über Koaxialstecker an die (metallische) Meßzelle angeschlossen, die mit dem inneren Schirm des Faradaykäfigs verbunden war. Der Oszillograph wurde erdfrei über einen Trenntransformator mit Netzspannung versorgt, die zentrale Erdung erfolgte am Hochspannungsnetzgerät über die Kabinenwand. Der Anschluß des Hochspannungskabels am Netzgerät erfolgte ebenfalls mit einem Koaxialstecker; auf einen Hochspannungswiderstand wurde verzichtet. Die dargestellten Maßnahmen führten zu einer Verminderung der HF-Einstreuungen auf unter $5mV_{ss}$, gemessen am Oszillographen mit voller Bandbreite (500MHz) und mit eingebautem Vorverstärker (39dB).

5.2.2 Nachweis des Leitfähigkeitsimpulses

Das Kriterium für die Auswahl der Komponenten des Signalkanals war die volle Ausnutzung der Zeitauflösung des Oszillographen. Zur Verfügung stand ein Tektronix-7904-Realzeit-Oszilloskop mit einem 7A19-Vertikalverstärker (500MHz-Bandbreite, entsprechend 0,6 ns Anstiegszeit) und einer 7B92-Ablenkeinheit. Einige Messungen wurden mit einem Tektronix-7912-Transient-Digitizer mit denselben Einschüben durchgeführt. Das gespeicherte und digitalisierte Signal ließ sich zur numerischen Auswertung über einen Capro-Prozeßrechner auf einen PDP11/40-Rechner übertragen.

Als Vorverstärker für das Leitfähigkeitssignal diente ein dreistufiger Impulsverstärker (GPD401-402-403 von Avantek) mit folgenden Kenngrößen:

Verstärkung:	39dB
Ausgangsleistung:	13dBm (bei 1dB Kompression)
Bandbreite:	100Hz...500MHz
Rauschzahl:	5,2dB
Aus- und Eingangsimpedanz:	50 Ω mit VSWR = 2,0...2,5.

Zur Verbesserung des Stehwellenverhältnisses wurde wahlweise ein 6dB-Abschwächer (OSM) vorgeschaltet. Bei hohen Signalspannungen hatte der Vorverstärker vor allem die Funktion einer schnellen Sicherung zum Schutz des Oszillographen bei Hochspannungsteilentladungen und -durchschlägen in der Meßzelle.

Nach der Vorverstärkung wurde das Meßsignal über ein 10m langes 50 Ω -Koaxialkabel vom Typ Flexwell 3/8"CuCy (Hacketal) zum Oszillographen übertragen. Neben günstigen Dämpfungs- und Dispersionseigenschaften bot dieses Kabel durch seinen dichten,halbflexiblen Metallmantel eine zusätzliche Schirmung gegen HF-Einstreuungen.

Mit dem beschriebenen Aufbau war ein Signalnachweis möglich, der die Eingangsbandbreite des Oszillographen nur unwesentlich verminderte und für schnelle Messungen bis in den Nanosekundenbereich geeignet war.

5.2.3 Meßzelle

Es wurde eine neue Meßzelle konstruiert, die folgende Anforderungen erfüllen sollte:

(1) eine Anstiegszeit im Nanosekundenbereich zur möglichst guten Ausnutzung der kurzen Bestrahlungspulslänge und Anstiegszeit des Nachweiskanals;

(2) die ausschließliche Verwendung von Materialien, die sich hochgradig reinigen lassen und eine elektronegative Kontaminierung der Probenflüssigkeit ausschließen sowie die Evakuierbarkeit im Hochvakuumbereich;

(3) eine Druckfestigkeit bis über 100 bar und die Temperierbarkeit von 220 ...340K für Messungen in fluidem Äthan.

Eine erste Version der Meßzelle ist in Abb. 15a wiedergegeben. Einige ihrer Merkmale wirkten sich jedoch während der Experimente nachteilig aus:

- Die Koaxialstecker vom Typ General Radio GR-874 mit Luft als Dielektrikum ließen sich nur bis zu Spannungen von 3kV einsetzen (durch Einblasen von SF_6 konnte die Spannungsfestigkeit bis auf 6kV erhöht werden). Aus demselben Grund ließ sich die Zelle nicht in ein Temperierbad eintauchen, da eindringende Flüssigkeit die Steckerimpedanz verändert hätte.

- Das Meßfeld zwischen Hochspannungs- und Signalelektrode war wegen der fehlenden Schutzringelektrode relativ inhomogen.

- Die Verwendung von Vitondichtungen führte zu Verunreinigungen der Probe und verkürzte so die Lebensdauern der Exzeßelektronen.

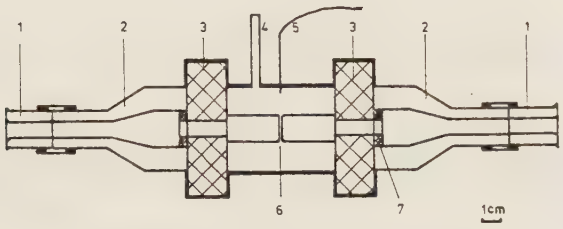


Abb. 15a - Meßzelle, erste Version (schematisch)
1 - 50Ω-Koaxialstecker, 2 - koaxiale Kegelleitung,
3 - Keramik-Deckelplatte, 4 - Zellöffnung,
5 - Thermoelement, 6 - Elektrodenspalt
7 - dielektrischer Abstandsring

Abb. 15b zeigt eine Weiterentwicklung der Meßzelle, die den gestellten Anforderungen besser nachkam und anhand derer im folgenden Eigenschaften und Konstruktionsmerkmale diskutiert werden sollen (die Ansicht der montierten Zelle ist in Abb. 15c wiedergegeben).

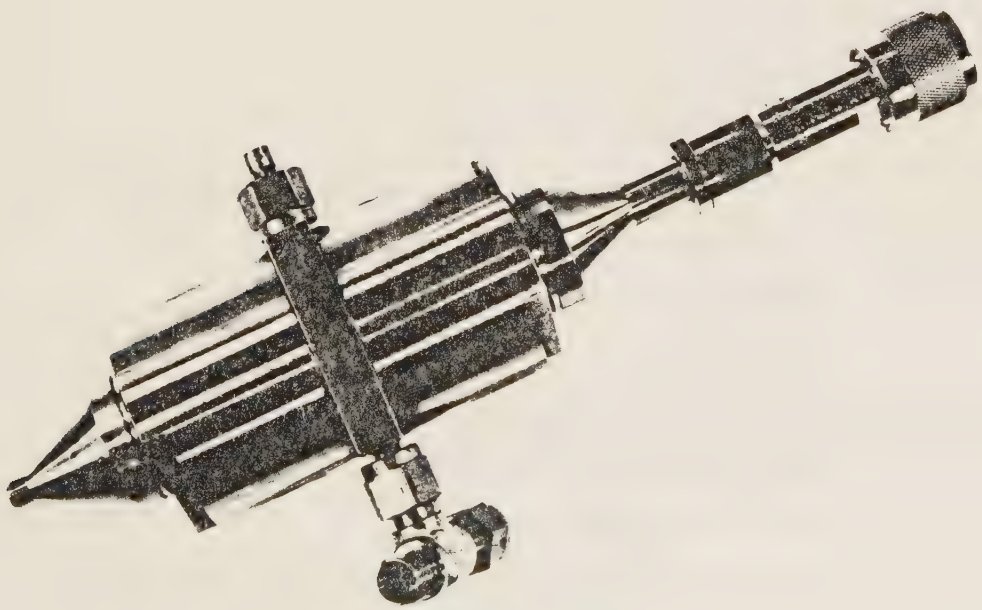


Abb. 15c - Ansicht der montierten Meßzelle (2. Version)

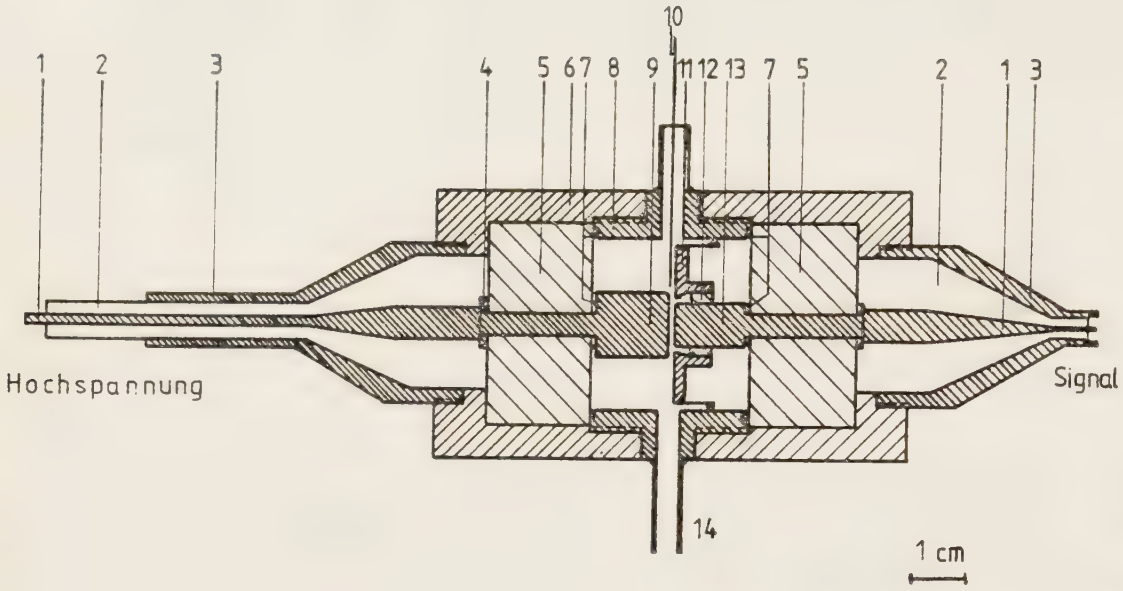


Abb. 15b - Meßzelle (2.Version)

1 - Innenleiter

2 - Dielektrikum (Teflon)

3 - Außenleiter

4 - dielektrischer Abstandsring

5 - zylindrischer Deckel aus Glas oder Keramik

6 - Deckelhalter

7 - Metalldichtring

8 - Zellkörper

9 - Hochspannungselektrode

10 - gekapseltes Thermoelement

11 - Schutzring-Elektrode

12 - Keramikring zur Isolierung und Justierung der Schutzring-Elektrode

13 - Signalelektrode

14 - Anschlußrohr

5.2.3.1 Elektrische Eigenschaften

Leitfähigkeitsmeßzellen mit Subnanosekunden-Zeitauflösung werfen ähnliche Probleme auf wie schnelle Funkenstrecken, wie sie von Pulfrey [5.1] und Pfeiffer [5.2] zur Beobachtung der Durchschlagsentwicklung in Gasen konzipiert wurden.

In solchen Anordnungen muß das Stromsignal, das die im angelegten Feld driftenden Ladungsträger im äußeren Stromkreis induzieren, möglichst verzerrungsfrei vom Elektrodenspalt bis zum Detektionssystem (Oszillographen) übertragen werden. Solche Übertragungseigenschaften haben homogene Leitungen, in denen sich Strom- bzw. Spannungsimpulse als transversale elektromagnetische Wellen (vom Typ TEM) ausbreiten. Die Impedanz der Leitung ist durch ihren Kapazitäts- und Induktivitätsbelag (pro Längeneinheit) C' bzw. L' bestimmt und reell

$$Z = \sqrt{\frac{L'}{C'}}$$

sofern man von Verlusten entlang und zwischen den beiden Leitern absieht. Für ein verlustfreies Koaxialkabel mit einem Dielektrikum der Konstante ϵ_r ergibt sich die Impedanz aus dem Durchmesserverhältnis von Außen- und Innenleiter (D/d):

$$Z = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln \frac{D}{d} \qquad (5.1)$$

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Signals entlang der Leitung gilt

$$v = c\, \epsilon_r^{-1/2} \qquad (5.2)$$

(mit der Lichtgeschwindigkeit c).

Impedanzänderungen in einer Schaltung führen zu Reflexionen eines Teils ρ (Reflexionskoeffizient) der Signalspannung

$$\rho = (Z_1 - Z_o)/(Z_1 + Z_o) \qquad (5.3)$$

wobei Z_o und Z_1 die Impedanzen beiderseits der betrachteten Schnittstelle - etwa an der Verbindungsstelle zweier ungleicher Kabel oder an einem vomWellenwiderstand abweichenden Eingangswiderstand - sind. Bei der Verwendung konventioneller Meßzellen ohne homogene Leitungen fester Impedanz entstehen solche Reflexionen an Leitungsinhomogenitäten, die hochfrequente Oszillationen anregen. Dieses "Klingeln" begrenzt die kürzesten Anstiegszeiten in solchen Zellen auf etwa 10ns.

Um Anstiegszeiten von unter 1 ns zu erreichen, müssen Impedanzsprünge bei der Signalübertragung vermieden werden. Am vorteilhaftesten ist die Integration der Anordnung der Meßelektroden in eine homogene Leitung. De Haas [5.3] beschreibt eine Meßzelle, bei der die Platten der Elektroden zusammen mit der dielektrischen Probenflüssigkeit eine homogene Streifenleitung der Impedanz 50 Ω bilden, die über einen reflexionsarmen Übergang in ein Koaxialkabel gleicher Impedanz mündet. Diese Streifenleiterzelle ergab eine Anstiegszeit des Leitfähigkeitssignals von 300ps, die im wesentlichen auf die Laufzeit des Signals über die Länge des Meßvolumens zurückzuführen ist. Derselbe Autor beschreibt eine homogene Koaxialzelle, in der der Innen- und der Außenleiter als Feldelektroden dienen. Der Verlauf des Driftsignals läßt sich für ein solches (inhomogenes)Koaxialfeld angeben. Je nach Polarität der Ladungsträger erhält man unterschiedliche Signalformen.

Die Untersuchung des Einflusses der Feldstärke auf die Elektronenbeweglichkeit erfordert homogene Felder. Elektrodenanordnungen mit kleinen Abständen und großen Flächen, die hohe Feldstärken

und gute Feldhomogenität ermöglichen, stehen die Restriktionen für eine 50 Ω -Streifenleitung entgegen, die für eine Flüssigkeit mit $\epsilon_r = 2$ eine Geometrie von b/a = 4,2 verlangen (s.[5.3], a ist der Abstand und b die Breite der Bandelektroden).

Für die vorliegende Zellkonstruktion wurde als Meßfeld ein Spalt im Innenleiter einer aufgeweiteten koaxialen Leitung mit 50 Ω Impedanz konzipiert. Die Weite dieses Spaltes läßt sich variieren und betrug bei diesen Messungen etwa 0,5mm, so daß bei angelegten Spannungen von bis zu 10kV Meßfelder bis zu einigen $10^5 V cm^{-1}$ erzeugt werden konnten. Der Durchmesser der Elektroden beträgt 10 mm, so daß das Feld einen ausreichend großen homogenen Bereich aufweist.

Von der Elektrodenebene aus, die die Homogenität der koaxialen Anordnung unterbricht, muß das Leitfähigkeitssignal möglichst reflexionsfrei auf das koaxiale Signalkabel zum Oszilloskop übertragen werden. Gleichzeitig läuft der gleiche Impuls mit entgegengesetzter Polarität in die Hochspannungselektrode. Wird die Hochspannungselektrode kapazitiv mit dem Außenleiter der Signalleitung verbunden, dann wird dieser Impuls mit einer nur geringen Laufzeitverzögerung mit dem Signalimpuls überlagert. Eine solche Anordnung benutzt Beck [5.4] bei der Konstruktion eines 50 Ω -Halters für Vakuum-Photodioden, mit dem eine Anstiegszeit von 60ps gemessen wurde.

Eine Alternative stellt die hier benutzte symmetrische Anordnung dar. Dabei wird der in die Hochspannungselektrode laufende Leitfähigkeitsimpuls ebenso wie auf der Signalseite reflexionsfrei in ein 50 Ω -Koaxialkabel geleitet. Dieses Kabel (vom Typ RG213/U) hatte eine Länge von 60m, so daß der Impuls, der an der Anschlußstelle des Hochspannungsnetzgerätes reflektiert wird, erst nach der doppelten Laufzeit von ca. 570ns wieder die Meßzelle erreicht, um sich - nach entsprechender Abschwächung - dem Meßsignal zu überlagern.

Diese symmetrische Anordnung kommt ohne einen 50 Ω -Koppelkondensator zur galvanischen Trennung der Hochspannungselektrode vom Schirm des Signalkabels aus und erlaubt deshalb die Erzeugung höherer Meßfelder.

Die koaxiale Leiteranordnung innerhalb der Zelle wurde mit gleicher Impedanz zu den isolierenden Deckeln aus Keramik oder Glas fortgesetzt. Dabei wurde das Verhältnis der Durchmesser geändert, um nach Gl.(5.1) die Änderung der Dielektrizitätskonstanten zu kompensieren. An der Grenzfläche treten Zusatzkapazitäten auf, die sich induktiv ausgleichen lassen, indem die Durchmessersprünge im Innenleiter etwas von den Deckelflächen entfernt angebracht werden (s.[5.5], S.263,269). Auf der Innenseite wurde das durch die Aluminiumdichtungen erreicht, die einen kleineren Durchmesser haben als die sich anschließenden Elektroden. Auf der Außenseite wurde unter der Haltemutter ein Abstandsring aus Vespel-Kunststoff eingefügt ((4) in Abb. 15b). Die beiden Leitungen wurden dann mit Teflon als Dielektrikum fortgesetzt. Gegenüber koaxialen Luftleitungen bietet das den Vorteil, daß auf der Hochspannungsseite eine höhere Durchschlagsfestigkeit erreicht wird und daß die Zelle auf der Signalseite in ein Temperierbad eingetaucht werden kann, ohne daß eindringende Temperierflüssigkeit die Impedanz des Adapters verändert.

Der Übergang zu den kleineren Dimensionen der Kabelstecker erfolgt durch koaxiale Kegelleitungen. Wenn die Spitzen der beiden koaxialen Kegel in einem Punkt liegen, erhält man eine homogene Leitung mit der Impedanz (s.[5.5],S.182)

$$Z_k = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln\left[\tan\frac{\theta_2}{2} / \tan\frac{\theta_1}{2}\right] \qquad (5.4)$$

θ_2 und θ_1 sind die vollen Winkel des äußeren bzw. inneren Kegels.

Pfeiffer [5.2b] beschreibt einen Kegelleiterübergang, bei dem die Spitze des Innenkegels um 0,005D tiefer in den Außenkegel hineingeschoben wurde, um die auftretende Serieninduktivität an der Übergangsstelle zu kompensieren. Auf eine derart genaue Justierung konnte angesichts der weniger strengen Anforderungen für die vorliegende Meßzelle jedoch verzichtet werden.

Kegelleitungen bilden reflexionsarme Übergänge zwischen Koaxialleitungen verschiedener Durchmesser. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn ein unterschiedliches Dielektrikum in der Kegelleitung benutzt wird und die Grenzfläche zu den angrenzenden Dielektrika einen solchen Winkel zur Ausbreitungsrichtung der TEM-Wellen bilden, daß die Brewster-Bedingung erfüllt ist (s. Dahlmann [5.6]). Durch die Herstellung von Metall/Keramik-Übergängen ließen sich solche Konzeptionen realisieren; sie wurden jedoch in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die folgende Tabelle enthält die elektrisch relevanten Dimensionen der 50 Ω -Meßzelle.

Tab.8 - Dimensionierung der 50 Ω -Meßzelle

	Dielektrikum	ϵ_r	D/d	D [mm]	ϑ_1	ϑ_2
Innere Zelle	Äthan bei 20,0 °C	1,44 a)	2,71	32		
	Äthan bei 32,0 °C	1,29 a)	2,57	32		
	TMS bei 22 °C	1,77	3,03	32		
Isolatordeckel	Tempaxglas (Schott)	4,65	6,03	38		
	Macor-Keramik (Corning)	5,68	7,29	38		
Kegeladapter	Teflon	2,0	3,25		13,65°	42,5°

a) nach Sliwinski [5.7]

Die Kegelleiter münden in die 50 Ω -Koaxialstecker. Auf der Signalseite wurde ein Subminiaturstecker (Typ OSM (Auriema))nachgebildet, die Hochspannungsseite endete in einem Adapter, der den Anschluß eines Kabelsteckers, Typ HN (Amphenol) ermöglichte. Diese Stecker lassen sich bis 4GHz verwenden und hielten, mit Transformatoröl getränkt, einer Gleichspannungsbelastung von 10kV stand.

Die Homogenität der Zellimpedanz wurde mit einem Impulsreflektometer überprüft. Bei diesem Verfahren werden Impulse extrem kurzer Anstiegszeit (t_R = 40ps) auf das Testobjekt gegeben. An Impedanzdiskontinuitäten treten nach Gl.(5.3) Reflexionen auf, die nach dem Abtastverfahren aufgenommen werden. Neben der Größe des Reflexionskoeffizienten kann über die Laufzeit die Lage von Impedanzsprüngen auf der Leitung bestimmt werden (s.[5.8]). Abb.16 zeigt die Meßanordnung (a) und das Ergebnis der Impulsreflexionsmessung (b) an der signalseitigen Hälfte der Zelle. Bis zum Elektrodenspalt bleibt der Reflexionskoeffizient auf beiden Seiten der Zelle unter 5%.

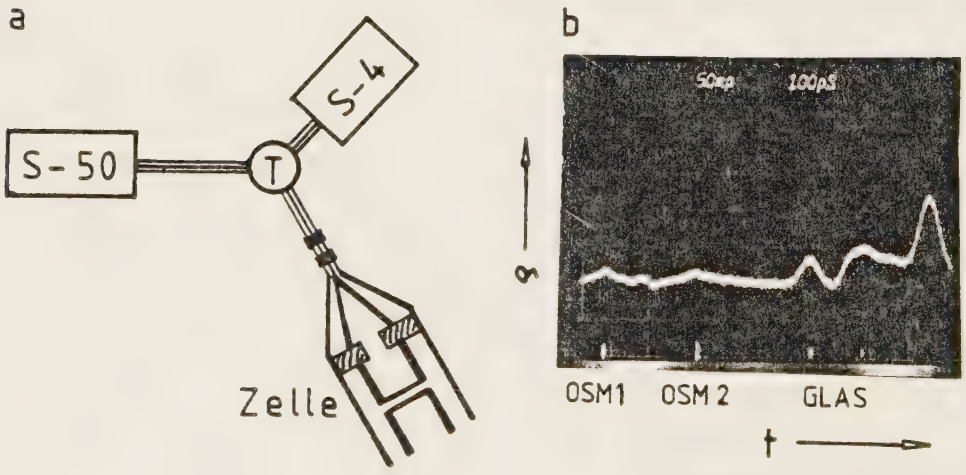


Abb.16 - Reflektivitätsmessung der Zelle
a) Meßanordnung, S-50 - Pulsgenerator, S-4 - Sampling-Kopf, T - Magisches T
b) Reflektivität als Funktion der Pulslaufzeit

Die Anstiegszeit der gefüllten Meßzelle konnte in einem Leitfähigkeitsexperiment direkt ermittelt werden. Der Ionisationspuls des Linearbeschleunigers besteht aus Feinstrukturpulsen von ca. 30ps Halbwertsbreite, die im Abstand von 770 ps aufeinanderfolgen (s. Abb. 17a). Das Leitfähigkeitssignal baut sich bei dieser Anregung mit einer Anstiegszeit (10-90%) von $t_R \simeq 400$ps auf, wie aus dem Abtastoszillogramm (Tektronix 7S11 Sampling Unit mit S-4 Sampling Head) entnommen werden kann (Abb. 17b).

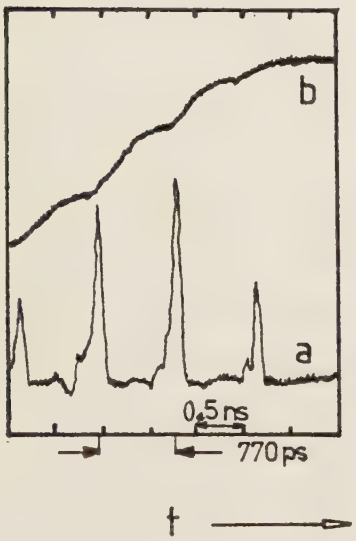


Abb. 17 - Anstiegszeit der gefüllten Meßzelle
a) Feinstruktur des Linac-Pulses
b) induzierter Elektronenstrom in der Meßzelle

Diese Anstiegszeit ist auf die Wirkung der Kapazität des Elektrodenspalts von $C \simeq 3,6$ pF zurückzuführen, die zusammen mit der Leitungsimpedanz Z_L entsprechend dem Ersatzschaltbild in Abb. 18 eine Anstiegszeit von $t_R = 2,2 Z_L C \simeq 400$ps zur Folge hat. In guter Übereinstimmung damit ist der gemessene Wert.

Damit ergeben sich für die Zeitauflösung dieser Zelle ähnliche Grenzen wie für die erwähnte Streifenleitungszelle von de Haas. Einer weiteren Verkleinerung der Kapazität des Elektrodenspalts sind Grenzen gesetzt, da die Reduzierung des Flächen-Abstand-Verhältnisses zu einer Verschlechterung der Feldhomogenität führen würde.

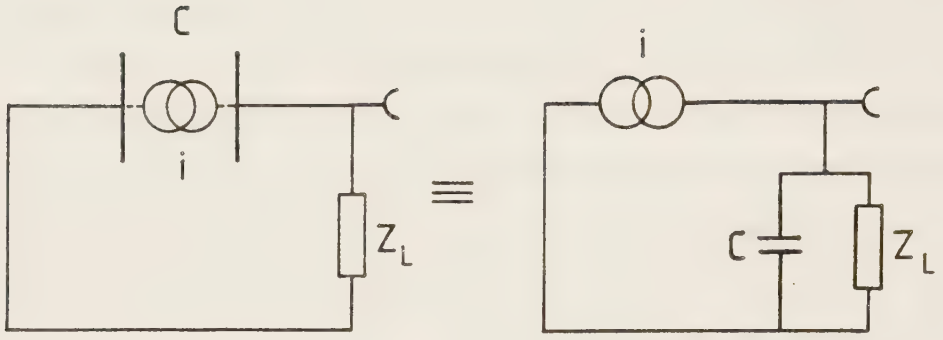


Abb.18 - Ersatzschaltbild für die Meßzelle
C - Kapazität des Elektrodenspaltes
Z_L - Eingangsimpedanz des Oszilloskops (Meßwiderstand)
(nach Pfeiffer [5.2b])

5.2.3.2 Signalform

Die Bestrahlung der Flüssigkeit wurde so dosiert, daß die in Abschnitt 2.2.1 diskutierten Effekte aufgrund von Raumladungen und Volumenrekombination vernachlässigbar waren. Zur Beobachtung von Elektronendrift wurde eine Dosis von 1...10mrad absorbiert, was einer Ladungsträgererzeugung von $10^7 \ldots 10^8$ Paaren im Elektrodenspalt entspricht. Im Idealfall kurzer Pulsdauer ($t_P \ll t_D$), vernachlässigbarer Elektronenanlagerung ($t_D \ll (k_S [S])^{-1}$) und eines homogenen elektrischen Feldes ist ein Driftstromverlauf i_δ (t) nach Gl.(2.11) zu erwarten. Im Bereich mittlerer Feldstärken wird ein solcher Verlauf in guter Näherung beobachtet, wie Abb.2 zeigt.

Im Bereich sehr kurzer Driftzeiten ist die erste der genannten Bedingungen nicht mehr erfüllt. Das Driftsignal ergibt sich dann als Faltung von Puls und idealem Verlauf, wie durch Gl.(2.13) beschrieben. Das Oszillogramm in Abb.19 läßt die endliche Anstiegszeit sowie

die Verrundung von Spitze und Knickpunkt erkennen.

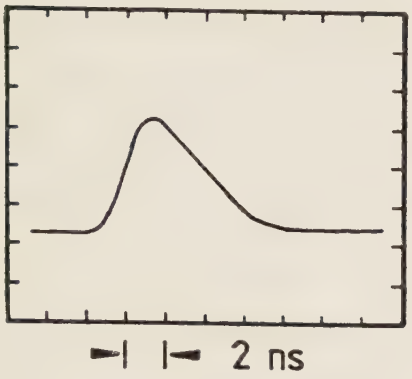


Abb.19 - Elektronendrift in flüssigem Tetramethylsilan (T = 296K) angelegte Spannung: U = 10,4kV Spaltbreite: a = 0,48mm

Bei der graphischen Auswertung solcher photographierter Oszillogramme (unter 4facher Vergrößerung) wurde die Driftzeit näherungsweise ermittelt, indem von der Mitte der Anstiegsflanke bis zum Knickpunkt (Schnittpunkt der Tantenten) gemessen wurde.

Eine genauere Bestimmung der Driftzeit ermöglicht die Analyse des Signals nach Gl.(2.13), wozu der Verlauf des Bestrahlungspulses Π (t) bekannt sein muß. In diesem Bereich weniger Nanosekunden kommt als modifizierender Faktor jedoch die Zeitauflösung des Meßkreises hinzu, der durch eine Übertragungsfunktion Y(t) charakterisiert sein soll. Das beobachtete Driftsignal ergibt sich damit als Faltung dreier Funktionen:

$$i(t) = i_\delta * \Pi * Y \qquad (5.4)$$

wobei für die Operation der Faltung das Symbol * steht. Die Faltungsoperation ist kommutativ und assoziativ (s.Doetsch [5.9], S.42), so daß Gl.(5.4) mit $p(t) = \Pi * Y$ in der Form

$$i(t) = p * i_\delta \quad . \qquad (5.5)$$

geschrieben werden kann, die mit Gl.(2.13) identisch ist. p(t) enthält damit bereits die Übertragungsfunktion des Meßkreises, dessen wesentliche Komponenten die Meßzelle (mit der Anstiegszeit t_{RM}), der Vorverstärker (mit t_{RV}) und der Oszillograph (mit t_{R0}) sind. Daraus läßt sich eine totale Zeitkonstante von

$$t_R = (t_{RM}^2 + t_{RV}^2 + t_{R0}^2)^{1/2} \simeq \sqrt{3} \cdot 0,6\,\text{ns} \simeq 1\,\text{ns}$$ abschätzen.

Für lange Driftzeiten $t_D \gg t_P$ geht $i_\delta(t) = i_o(1-t/t_D)$ in die Sprungfunktion $\bar{U}(t)$ über. Das Faltungsintegral auf der rechten Seite von Gl.(5.5) wird dann identisch mit dem bestimmten Integral $\int_o^t p(\tau)d\tau$. Für lange Driftzeiten (zu beobachten bei kleinen Feldstärken) ist die Anstiegsflanke des Driftsignals damit gleich dem Integral des Bestrahlungspulses unter Berücksichtigung der Übertragungsfunktion des Meßkreises. p(t) läßt sich dann durch Differenzieren von i(t) in Gl.(5.5) gewinnen. Abb.20a zeigt die Anstiegsflanke des Driftsignals in TMS bei einer Spannung von U = 100V über einem Elektrodenabstand a = 0,48mm, aufgenommen mit einem digitalisierenden Transientrekorder (Tektronix 7912 mit einem 7A19-Einschub). Der Verlauf von p(t) wurde daraus durch numerische Differentiation gewonnen (Abb.20b). (Für Zeiten nach dem Nulldurchgang - bedingt durch die endliche Driftzeit in Abb.20a - wurde p(t) = 0 gesetzt.)

Die Messung des Linac-Elektronenpulses mit einem Koaxial-Target am Realzeitoszilloskop (Abb.20c) zeigt den Einfluß der zusätzlichen Zeitkonstanten, den die Meßzelle und der Vorverstärker verursachen. Die Impulsfunktion p(t) erhält dadurch eine um ca.1ns größere Halbwertsbreite.

Für kurze Driftzeiten läßt sich das beobachtete Leitfähigkeitssignal bei bekanntem p(t) rekonstruieren, wenn eine geeignete Driftfunktion $i_\delta(t)$ benutzt wird. Als Anpaßparameter wird die Driftzeit t_D

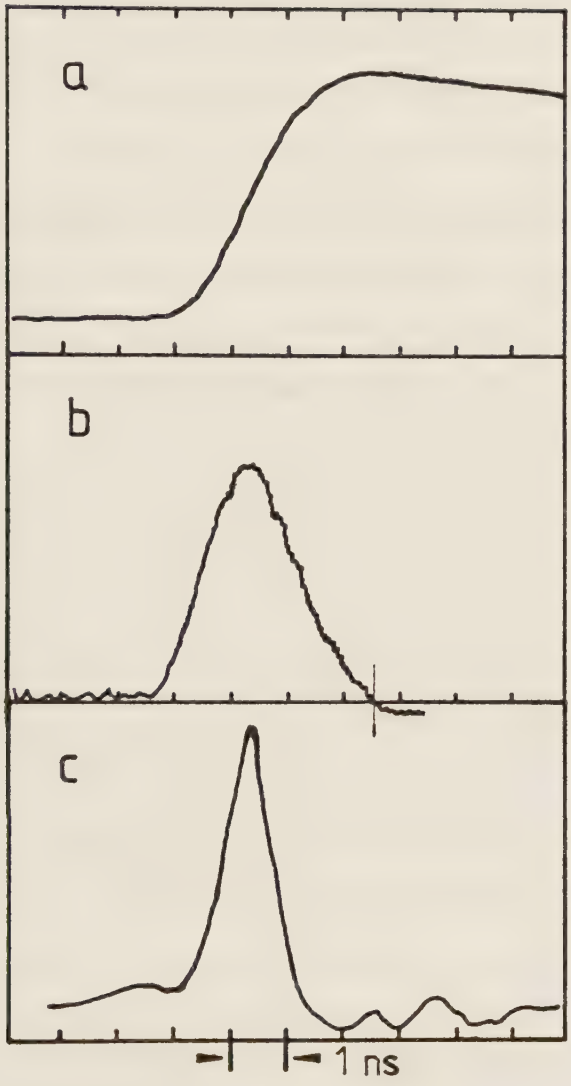


Abb.20
a) Anstiegsflanke i(t) des Elektronendriftsignals (angelegte Spannung: 100V, Elektrodenabstand: 0,48mm)
b) Impulsfunktion p(t) = d i(t)/dt
c) Elektronenpuls des Linac, aufgenommen mit einem Koaxialtarget und 500MHz-Oszilloskop

variiert, bis man bei Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal den richtigen Wert gefunden hat. Für eine numerische Dekonvolution der Gl.(2.13) mit der Auflösung nach der gesuchten Driftfunktion $i_\delta(t, t_D)$ standen keine Rechenprogramme zur Verfügung. Die Anwendung der Laplace-Transformation wirft Probleme auf, da die Rücktransformation in den Originalraum instabil ist [5.10].

Eine weitere Modifikation des idealen Driftsignals (Gl. 2.11) ruft die begrenzte Homogenität des angelegten Feldes hervor. Um Felderhöhungen im Randbereich der Elektroden zu vermeiden, wodurch die Hochspannungsbelastbarkeit der Anordnung reduziert würde, sind die Ränder in Annäherung an das Rogowski-Profil (s.Prinz[5.11]) so abgerundet, daß der Verrundungsradius $R \simeq 2a$ (a ist der Elektrodenabstand) beträgt. Mit $R \simeq 1$mm lassen sich dann Elektrodenabstände von maximal $a \simeq 0,5$mm einstellen. In der Mittelebene zwischen den beiden Elektroden ist das Feld bis zum Beginn der Verrundung nahezu homogen, um dann zum äußeren Rand der Elektrode hin auf ca. 30% dieser Feldstärke abzusinken. Der weitere Abfall erfolgt langsamer, im Abstand 2a außerhalb des Elektrodenrandes beträgt das Feld nur noch ca.15% des Wertes im homogenen Bereich.(s.[5.11],S.114ff.).

Im homogenen Feldbereich bewegen sich alle Elektronen mit der gleichen Driftgeschwindigkeit und tragen so zu einem Strom nach Gl.(2.11) bei. Es werden jedoch auch in der Randzone und außerhalb des Elektrodenspaltes Elektronen erzeugt, die eine dem Feldverlauf entsprechende, geringere Driftgeschwindigkeit erhalten. Diese Ladungsträger tragen bei zunehmender Entfernung von der Homogenzone mit kontinuierlich anwachsender Driftzeit zum Signal bei und erzeugen eine langsam abklingende, nicht mehr lineare Komponente. Demnach bildet sich ein Knickpunkt im Driftsignal aus, solange nur dem inhomogenen Feldbereich ein Volumen mit homogener Feldstärke gegenübersteht.

Nimmt weiterhin, wie im Falle heißer Elektronen, die Driftzeit mit $t_D \sim E^{-\gamma}$ und $0 \leq \gamma \leq 1$ ab, dann kommt es zu einem noch stärkeren Beitrag der Randelektronen als bei einer $t_D \sim F^{-1}$-Abhängigkeit. Ein Vergleich der Oszillogramme in Abb. 2b und Abb. 21a, die beide ohne Schutzringelektrode aufgenommen wurden, demonstriert diesen Effekt.

Eine Absenkung der Randströme konnte durch eine Schutzringelektrode ((11) in Abb. 15b) erzielt werden, ohne daß die Anstiegszeit der Zelle dadurch spürbar reduziert wurde. Die Wirkung des Schutzringes ist aus den Oszillogrammen in Abb. 21 ersichtlich.

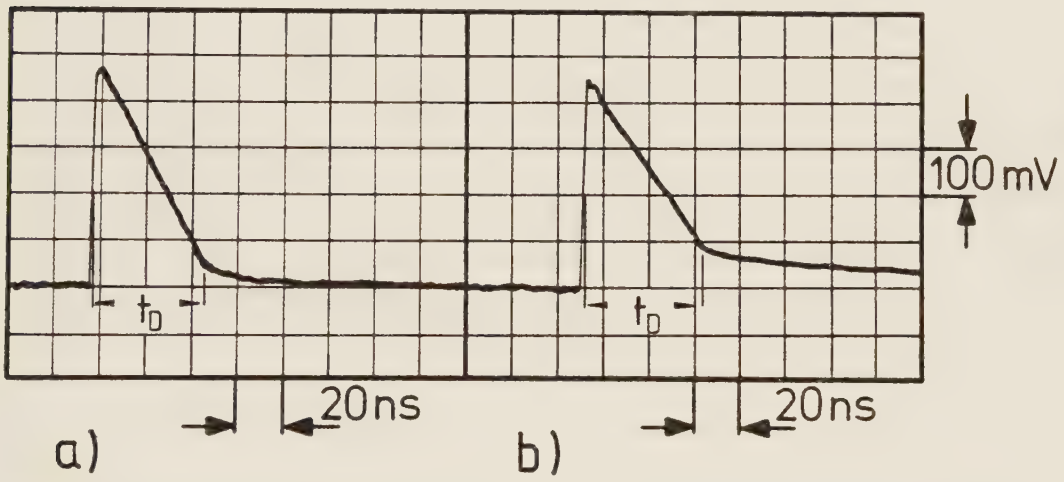


Abb. 21 - Elektronendriftsignal mit (a) und ohne (b) Schutzringelektrode, Feldstärke: (a) 1800V/0,43mm, (b) 1930V/0,43mm, Verstärkung: 30,4dB
(gemessen in gesättigtem flüssigen Äthen bei T = 290K)

5.2.3.3 Mechanische Konzeption der Zelle und Reinigung der Komponenten

Der Zellkörper ((8) in Abb.15b) besteht aus einem Zylinder aus V2A-Edelstahl mit hochpolierter Innenfläche. Beide Seiten sind mit einem Deckelhalter ((6), ebenfalls aus V2A) verschraubt, die die isolierenden Deckel (5) anpressen und außen ein Gewinde zur Aufnahme der elektrischen Adapter (50Ω-Kegelleitungen) haben.

Die Dimensionierung erfolgte für eine Druckbelastung bis 200bar, wobei die Isolatordeckel die kritische Komponente darstellten. Als Materialien dafür wurden Macor-Keramik (Corning) und Tempaxglas (Schott) erprobt. Die Glasdeckel hatten den Vorteil einer leichten Füllstandskontrolle, versagten jedoch häufiger bei hohem Druck ($p > 100$bar), wenn die Zelle auf Temperaturen über 50°C temperiert wurden. Insbesondere nach häufigerer ^{60}Co-Gammabestrahlung im Rahmen der Probenreinigung zeigte sich eine Abnahme der Druckfestigkeit. Dagegen hat Macor-Keramik neben guter Festigkeit den zusätzlichen Vorteil, daß es mit gebräuchlichen Werkzeugstählen auf der Drehbank bearbeitet werden kann.

Die Mittelbohrungen der Isolatordeckel nehmen die Elektrodenhalter auf, die außen mit einem Gewindeteil befestigt wird, das außen als Steckkontakt zur Verbindung mit dem Innenleiter der elektrischen Adapter ausgebildet wurde. Im Zellinnern werden die zylinderförmigen Elektroden aus V2A-Edelstahl mit hochpolierten Stirnflächen aufgeschraubt, wobei über Abstandsscheiben die Größe des Elektrodenspaltes eingestellt werden kann. Gemessen wurde dieser Abstand bei fertig montierter Zelle mit einem Meßteleskop durch die beiden gegenüberliegenden Anschlußrohre (14).

Die Signalelektrode (13) konnte wahlweise mit einem Schutzring (11) versehen werden. Um die Kopplungskapazität und die Ableitungsinduktivität klein zu halten, wurde er als Scheibe ausgelegt,

an die außen HF-Kontaktfederband (aus versilberter Bronze) weich aufgelötet wurde. Innen mündet diese Scheibe in eine Hülse mit einer Madenschraube zur Befestigung und Zentrierung an der Signalelektrode. Eine 2 mm starke geschlitzte Hülse aus Macor (12) dient dabei als Isolator und zur Zentrierung.

Bei der ersten Version der Hochdruckzelle wurden Viton-O-Ringe zur Abdichtung des Zellkörpers und der Elektrodenhalter gegen den Isolatordeckel (7) benutzt. Es zeigte sich jedoch eine Beeinträchtigung der Reinheit der Probenflüssigkeit, in der maximale Driftzeiten von nur 500ns erzielt werden konnten (nach ^{60}Co-γ-Bestrahlung). Durch den Einsatz metallischer Dichtungen ließ sich die Probenkontamination in der Zelle wesentlich reduzieren, so daß maximale Driftzeiten von 5 µs gemessen werden konnten (s.Abb.22a). Abb.22b zeigt den Abfall des Elektronenstroms durch Anlagerung in flüssigem Äthan in einer metallgedichteten Zelle vor der Gammabestrahlung im Vergleich zu Abb.13a), wo an einer nach demselben Verfahren gereinigte Probe in einer vitongedichteten Zelle gemessen wurde.

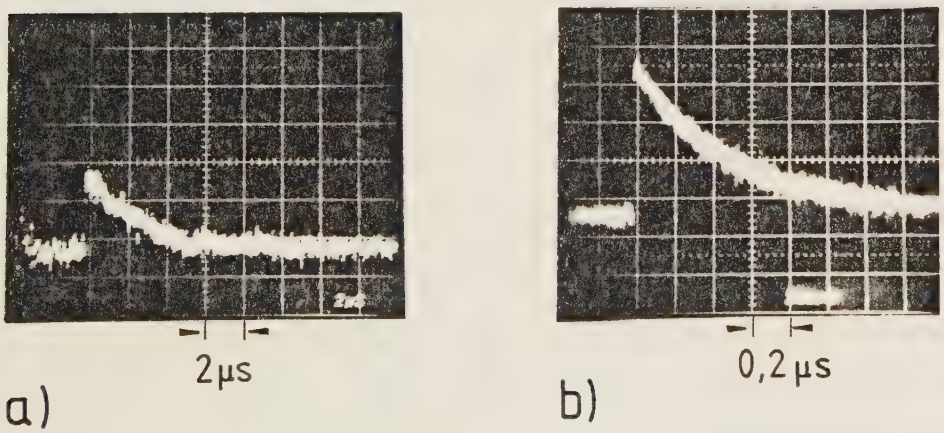


Abb.22 - Elektronenstrom in der metallgedichteten Zelle
a) längstes Elektronendriftsignal (t_D = 5,5 µs bei F = 20V/0,36mm); b) Abfall des Elektronenstroms ohne Probenvorbehandlung mit ^{60}Co-γ-Bestrahlung

Als Metalldichtungen wurden zunächst silberbeschichtete Stahlringe verwendet ("C-seals" von Pressure Science Inc.), die durch ein C-förmiges Profil bei Druck angepreßt wurden. Wegen ihres hohen Preises und der begrenzten Wiederverwendbarkeit wurden schließlich Dichtringe aus verschweißtem, hochreinem Aluminiumdraht benutzt, die sich im Labor herstellen lassen. Mit diesem Verfahren waren gute Erfahrungen beim Abdichten von Beschleuniger-Strahlrohren gesammelt worden (Bereich Kern- und Strahlenphysik des Hahn-Meitner-Instituts).

Diese Dichtringe wurden an die Stirnseite des Zellkörpers in 0,2mm tiefen Anstichen geführt und beim Aufschrauben der Deckelhalter (6) von anfangs 1mm auf ca. 0,5mm Stärke zusammengepreßt. Ebenso wurden die Elektrodenhalter abgedichtet (jedoch ohne Führungsnut). Die so gedichtete Zelle hielt Drücken bis 200bar stand (125bar mit Vorratszylinder (s.u.)) und ließ sich bis auf $p \leq 10^{-6}$ mbar evakuieren.

Die angeschlossenen Komponenten wurden durch Edelstahlrohre ($\emptyset_a = 1/4''$) über edelstahlgedichtete Fittings (Swagelok) verbunden. Durch eine Öffnung wurde über ein Reduzierstück ein edelstahlgekapseltes Chromel/Alumel-Thermoelement (Philips Thermocoax) bis in die Nähe des Elektrodenspalts eingeführt (10). Die gegenüberliegende Öffnung war mit einem Zylinder (50cm^3 Inhalt, Whitey) zum Einkondensieren der Probenflüssigkeit am Pumpstand und mit einem DMS-Druckaufnehmer mit Edelstahlkammer verbunden. Mit einem vollmetallischen Hochdruck-Faltenbalgventil (Typ SS-4-UW, Nupro) wurde die Meßzelle zusammen mit den angeschlossenen Komponenten verschlossen. Der Aufbau erfolgte so kompakt, daß er in einem vorhandenen Badthermostaten mit 22 cm x 15cm Öffnung und 17cm Tiefe vollständig eingetaucht werden konnte.

Die Reinigung der Meßzelle und der angeschlossenen Komponenten erforderte besondere Sorgfalt, um die Probenreinheit möglichst wenig zu beeinträchtigen. Alle mit der Probenflüssigkeit in Berührung kommenden Teile wurden vor der Montage im Ultraschallbad gereinigt (15min in destilliertem Wasser, 15min in Äthanol) und anschließend mit Aceton und Pentan (der Qualität Uvasol) gespült. Die fertig montierte Zelle wurde über Nacht am UHV-Pumpstand evakuiert. Ein erfolgreiches zusätzliches Reinigungsverfahren war die Füllung der Zelle mit 50-100bar hochgereinigtem Argon (4.5) über Nacht, wodurch an den Zellwänden adsorbierte Verunreinigungen herausgelöst werden konnten. Vor der Füllung wurde die Zelle wieder mehrere Stunden lang evakuiert und dann drei-bis fünfmal mit dem Dampf der hochgereinigten und entgasten Probe gespült, bevor diese einkondensiert wurde. Während der nachfolgenden Erwärmung der Probenflüssigkeit in der verschlossenen Zelle wurde der Druckanstieg mit dem Druckaufnehmer überwacht und durch Ablassen von Füllsubstanz auf das gewünschte Maß reduziert.

5.2.4 Empfindlichkeit und Genauigkeit der Meßmethode

Während die Zeitauflösung der beschriebenen Beweglichkeitsmeßmethode Driftzeitmessungen bis hinunter zu $t_D \simeq 5ns$ erlaubt, ergibt sich die Empfindlichkeit des Verfahrens aus der minimal nachweisbaren Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$. Bei voller Bandbreite von $f \simeq 300MHz$ ließen sich unter Verwendung des beschriebenen Vorverstärkers (mit ca. 40dB Verstärkung) noch Signalspannungen von $\Delta V = 0,1mV$ aufnehmen. Bei Verwendung eines Meßwiderstandes von $R = 50\,\Omega$, einem Elektrodenspalt von $a = 0,05cm$, einer Elektrodenfläche von $A = 1cm^2$ und einer Spannung von $U = 10^3 V$ entspricht das einer nachweisbaren Leitfähigkeitsänderung von

$$\Delta\sigma = \frac{a\,\Delta V}{U\,A\,R} = 10^{-10}\ \Omega^{-1}cm^{-1} \qquad (5.6)$$

Entsprechend ist das Produkt aus Beweglichkeit μ und nachweisbarer Konzentration an Überschußträgern Δn

$$\mu\,\Delta n \equiv \frac{\Delta\sigma}{e} \simeq 6\cdot 10^{8}\,cm^{-1}V^{-1}s^{-1} \qquad (5.7)$$

so daß bei $\mu = 10^{2}\,cm^{2}V^{-1}s^{-1}$ bereits die Erzeugung von ca. 10^{7} Elektronen pro cm^{-3} für eine Driftmessung ausreicht.

Zum Vergleich erreicht die eingangs erwähnte Mikrowellenabsorptionsmethode bei ähnlicher Zeitauflösung eine Nachweisempfindlichkeit von $\Delta\sigma = 10^{-7}\ldots 10^{-9}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ (Infelta [2.15]). Die Werte für Photo- und Feldinjektionsverfahren sind von derselben Größenordnung.

Anhand der Meßgleichung (2.12) läßt sich die Genauigkeit der Beweglichkeitsmessungen abschätzen. Die Messung der Driftzeit mit dem verwendeten Oszilloskop ist auf 2% genau (Herstellerangabe). Der Fehler bei der graphischen Ablesung (nach vierfacher Vergrößerung) ist vernachlässigbar, die Interpolation zur Lagebestimmung des Knickpunktes sowie die endliche Anstiegszeit sind im Bereich kurzer Driftzeiten mit einem Fehler von $\Delta t_D \simeq \pm 0{,}5ns$ verbunden. Bei längeren Driftzeiten verursacht die einsetzende Elektronenanlagerung eine Ungenauigkeit von ca. 10%. Der mittlere Fehler aus der Driftzeitbestimmung wird (bei zehn Messungen im feldproportionalen Bereich $v_D \sim F$) auf 5% geschätzt.

Die Messung der angelegten Spannung erfolgte im Bereich bis 3kV an der Einstellskala des Keithley-Netzgerätes. Bei Verwendung des Nucletron-Gerätes wurde die Ausgangsspannung aus der internen Referenzspannung ermittelt und bis zu 3kV auf das Keithley-Gerät kalibriert. Der Fehler in der Spannungsbestimmung wird auf 1% geschätzt.

Den größten Fehler verursacht die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Elektrodenabstands, der in Gl.(2.12) quadratisch eingeht. Er ließ sich mit einem Meßteleskop mit $\pm$ 20 µm Fehler messen; vergleichbar genau war die Parallelität der Elektroden. Bei Elektrodenabständen von ca. 0,5mm wäre damit eine Meßgenauigkeit von insgesamt $\pm$15% für die Beweglichkeit verbunden. Aus diesem Grund wurden die Elektrodenabstände zusätzlich aus Driftzeitmessungen in Tetramethylsilan ($\mu = 90 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ bei T = 295K) berechnet.

Zusammenfassend wird abgeschätzt, daß der mittlere Fehler des Mittelwertes der Beweglichkeit $\pm$10% beträgt.

5.2.5 Messung und Einstellung der thermodynamischen Zustandsgrößen

Für die Beweglichkeitsuntersuchungen in Äthan war die Bestimmung der thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur (T), Dichte (ρ) und Druck (p) erforderlich.

Die Temperatur wurde mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips Thermocoax) in der Nähe des Elektrodenspalts gemessen, wobei die kalte Lötstelle auf dem Eisschmelzpunkt (destilliertes Wasser) gehalten wurde. Aus der Thermospannung, die digital auf 10^{-6}V gemessen wurde (Voltmeter: Data Precision 3500), wurde nach Tabellen des NBS [5.12] die Temperatur bestimmt. Um im Bereich der kritischen Temperatur (T_c = 305,33K) auch absolut möglichst genau zu messen, wurde das benutzte Thermoelement mit einem Eichthermometer der PTB (No.1503/55) mit einer Genauigkeit von $\pm$0,02K bei den im Experiment eingestellten Isothermen (290K, 200K, 305,33K, 310K, 320K, 330K, 340K) kalibriert.*) Die Abweichungen von den tabellierten Thermospannungen betrugen maximal 1,3 µV.

*) Die Kalibrierung wurde freundlicherweise vom Landesamt für Meß- und Eichwesen Berlin durchgeführt.

Im Bereich von 280K bis 340K wurde die Temperatur mit einem leistungsgeregelten Bad-Thermostaten (Haake, N3) eingestellt.

Die Zelle wurde dazu bis zur Höhe des oberen, hochspannungsseitigen Isolatordeckels vollständig in das Temperierbad (dest. Wasser) eingetaucht. Eine zusätzliche Abdichtung der Kontaktfläche zwischen Macor- (bzw. Glas-)Deckel und Teflon-Dielektrikum des Hochspannungsadapters mit Silicon-Dichtmasse verhinderte eine Beeinträchtigung der Isolierung durch eindringende Feuchtigkeit. Die Temperaturstabilität betrug innerhalb einer Meßreihe $\Delta T = \pm 0,03K$, entsprechend einer Schwankung der Thermospannung um $\pm 1\,\mu V$.

Die Dichte der gesättigten Flüssigkeit wurde nach einer von Goodwin et al. [5.13] angegebenen Gleichung mit empirisch angepaßten Koeffizienten berechnet. Ob in der gesättigten (d.h. orthobarisch) oder in der komprimierten Flüssigkeit gemessen wurde, ließ sich anhand der Dampfdruckmessung entscheiden. Bis etwa T = 295K wurde die Füllmenge am Pumpstand so eingestellt (Volumenkontrolle bei 200K), daß orthobarische Bedingungen erfüllt waren und sich dementsprechend ein Flüssigkeits-Dampf-Meniskus ausbilden konnte.

Für Messungen in der Nähe des kritischen Punktes und jenseits der Koexistenzkurve (d.h. im fluiden Zustand) war die Kenntnis der Dichte erforderlich. Sie wurde aus Druck und Temperatur bestimmt. Dazu wurden tabellierte Werte benutzt, die von Goodwin, Roder und Straty [5.13] berechnet sind und eine gute Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten aus verschiedenen Quellen aufweisen. Abb. 23 zeigt das $p(\rho,T)$-Phasendiagramm, das mit Hilfe graphischer Interpolation aus den tabellierten Werten für die im Experiment untersuchten Isothermen aufgestellt wurde.

Zur Druckmessung diente ein Dehnungsmeßstreifenaufnehmer (Holtinger und Baldwin, Typ P3M) mit einem Meßbereich 0-200bar, einer Linearität von $\pm 0,1\%$ und einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,05\%$

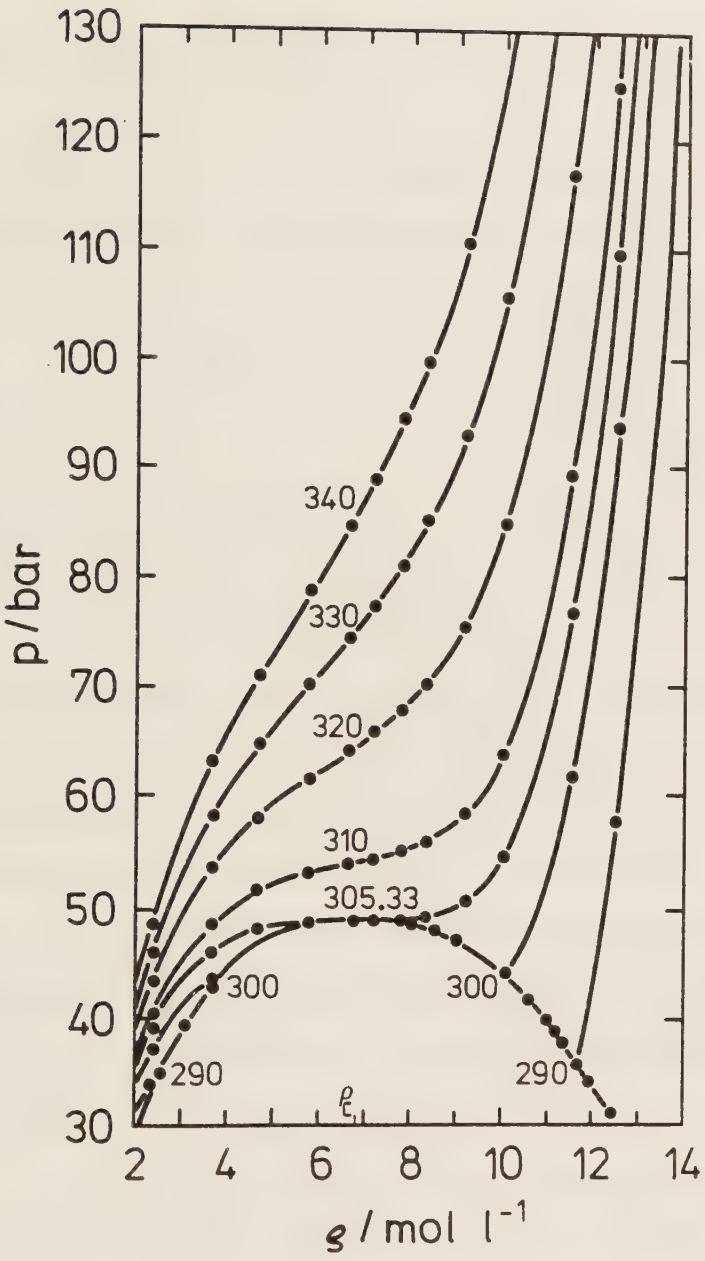


Abb.23 - Ausschnitt aus dem p(ρ)-Phasendiagramm von Äthan nach Goodwin et al. [5.13]; durchgezogene Linien: Isothermen bei der Temperatur T in Kelvin; Punkte: thermodynamische Bedingungen, unter denen Beweglichkeitsmessungen durchgeführt wurden.

($\pm$ 0,1bar). Der Aufnehmer wurde im Bereich 0-70bar mit einem Präzisionsmanometer (Wallace und Tiernan, Typ 1500,Genauigkeit 0,066%) kalibriert. Der Gesamtfehler in der Reproduzierbarkeit des Aufnehmers war bei T = 340K am größten und betrug $\Delta p = \pm 1,3$bar.

Die Dichtebestimmung erfolgte bei der höchsten Meßtemperatur (T = 340K), um einen möglichst hohen differentiellen Druckanstieg ($\partial p/\partial \rho = 9,35$bar/mol l^{-1} bei T = 340K und $\rho = \rho_c = 6,8$mol l^{-1}) auszunutzen. Der gewünschte Druck wurde durch Ablassen von Probensubstanz eingestellt. Ein Meßzyklus erfolgte bei der eingestellten konstanten Dichte (isochor) bei verschiedenen Temperaturen. Am Ende eines Zyklus wurde die Zelle wieder aufgeheizt und die Dichte zu Beginn des Zyklus verifiziert. Der leckbedingte Druckabfall während eines isochoren Durchgangs betrug maximal 0,2bar. Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes betrug der Fehler der Dichtebestimmung maximal $\pm 0,1$mol l^{-1}. (Bei zunehmender Entfernung von der kritischen Dichte verringerte sich dieser Fehler entsprechend.)

Für die orthobaren Messungen in der Nähe der kritischen Temperatur wurde die kritische Dichte nach demselben Verfahren eingestellt.

Abschließend werden die Zerstandsgrößen am kritischen Punkt des Äthans zusammengestellt (nach Goodwin et al.[5.13]):

Temperatur:	$T_c = 305,33$K
Druck:	$P_c = 48,71$ bar
Dichte:	$\rho_c = 6,8$ mol l^{-1}
Zahlendichte:	$n_c = 4,096 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}

5.3 Experimente zur Photoleitfähigkeit

5.3.1 Meßmethode

Die Ionisationsenergie des gasförmigen Tetramethylsilans beträgt I_G = 9,79eV (Jonas et al.[5.14]). In der Flüssigkeit ist nach Gl.(3.11) mit einer Absenkung dieses Wertes um $V_o + P_+ = -1...-2$eV zu rechnen, so daß die Untersuchungen der Photoleitfähigkeit bei Photonenenergien von $\hbar\omega = 7...10$eV durchgeführt werden müssen. Für die vorliegenden Experimente war der Einsatz von Synchrotronstrahlung bei Verwendung einer Leitfähigkeitsmeßzelle mit einem in diesem Bereich transparenten Fenster möglich.

Neben der Bestimmung des Schwellwertes sollte die spektrale Abhängigkeit des Photostromes untersucht werden, die unter günstigen Umständen im Bereich der Kante mit dem Verlauf der Eigenabsorption $\alpha(\omega)$ übereinstimmt (s.Gl.3.22).

Der experimentelle Aufbau geht aus Abb.24 hervor. Die positive Hochspannung aus dem Netzgerät (Keithley 246, 0...3kV) konnte wahlweise an die Fensterelektrode oder an die Gegenelektrode gelegt werden. Die Ströme wurden mit einem Picoamperemeter (Keithley 602) gemessen.

Meßzelle und Bestrahlungsquelle werden im folgenden beschrieben.

5.3.2 Photoleitfähigkeitsmeßzelle

Für die Untersuchungen wurde eine Parallelplattenzelle benutzt, die zusammen mit dem Meßkreis inAbb.24 dargestellt ist.

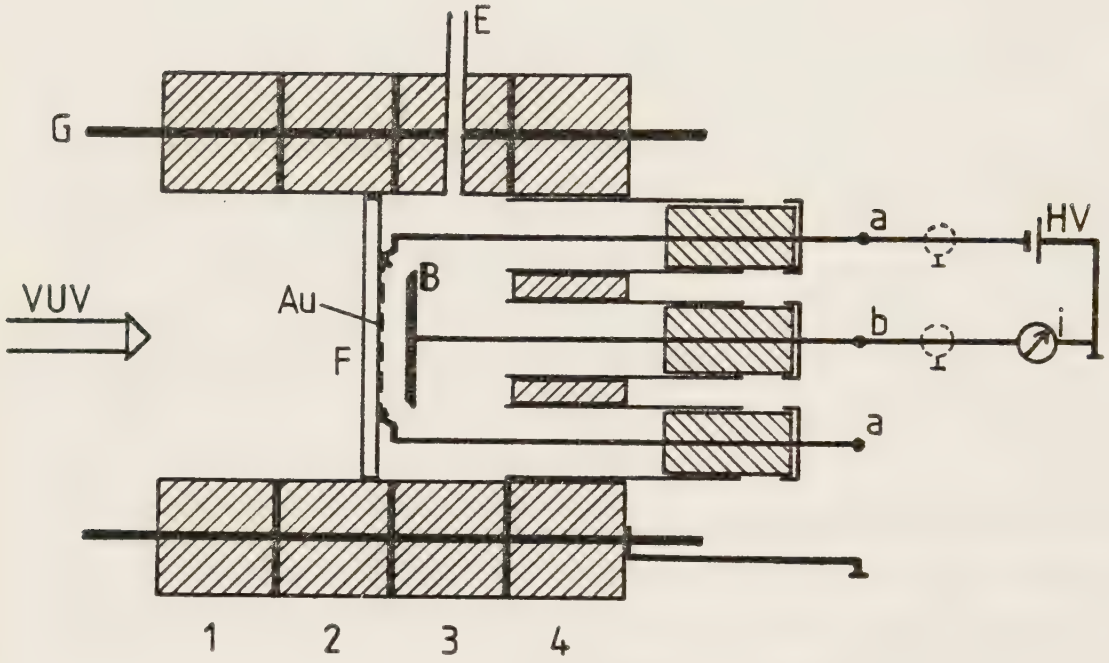


Abb.24 - Photoleitfähigkeitsmeßzelle (Bezeichnungen s.Text)

Die Zelle ist aus NW35 CF-Vakuumkomponenten aus Edelstahl aufgebaut, die mit Kupferringen gedichtet sind. In den Trägerflansch (1) sind 6 Gewindebolzen G hart eingelötet. Das sich anschließende Fenster F besteht aus Lithiumfluorid und bietet im Schumann-Bereich des Vakuum-UV ($\lambda = 100...200nm$, $\hbar\omega = 6,2...12,4eV$) gute Transmissionseigenschaften. Die Innenseite ist mit einer etwa 150 Å dicken Goldschicht bedampft und dient als Elektrode. Die bedampfte Fläche hat 30mm Durchmesser ohne Kontakt zum Fensterflansch. Die Kontaktierung mit den Zuleitungen (a) erfolgt über zwei vergoldete Bronze-

federn. Für Gold ist in Abb.25 der Imaginärteil des Brechungsindexes $\tilde{n} = n + ik$ wiedergegeben (entnommen [5.15]), aus dem man über $\alpha = 4\pi k/\lambda$ den Absorptionskoeffizienten α erhält.

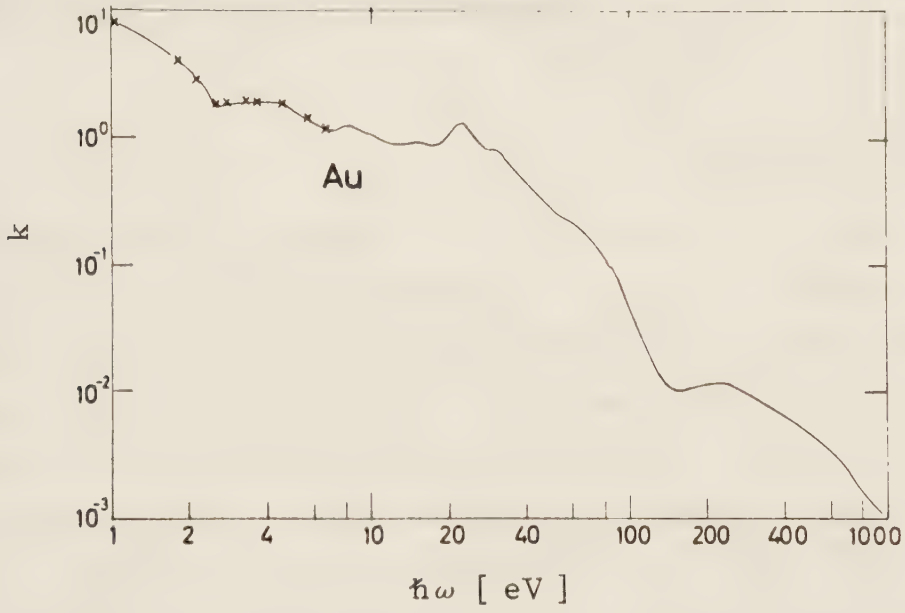


Abb.25 - Imaginärteil des Brechungsindexes von Gold (entnommen [5.15])

Im betrachteten Spektralbereich zeigt sich ein flacher Verlauf mit Werten von $\alpha \simeq 10^{6}\,cm^{-1}$. Für die verwendete Schichtdicke von $d = 150$ Å ergibt sich eine Transmission von $T = e^{-\alpha d} \simeq 20\%$. *)

Hinter dem Fensterflansch befindet sich ein Abstandsring (3) mit dem Einfüllrohr E. Der abschließende Blindflansch (4) nimmt die Keramikdurchführungen der Zuleitungen auf. Die mittlere Zuleitung trägt die Gegenelektrode B. Sie hat eine Fläche von $A = 2\,cm^{2}$ und besteht aus hochpoliertem, vergoldetem Messing.

Die Zelle ließ sich am Hochvakuumpumpstand auf $p \simeq 10^{-6}$ mbar evakuieren. Über einen Edelstahlzylinder wurde die Probenflüssigkeit am Pumpstand einkondensiert. Wegen hoher Anforderungen an die Dunkelleitfähigkeit wurde eine Reinheit des untersuchten Tetramethylsilans wie bei den Driftexperimenten angestrebt.

*) bei dieser Abschätzung bleiben allerdings Interferenzeffekte unberücksichtigt

Die Probenflüssigkeit wurde über NaK-Legierung aufbewahrt. Eine zusätzliche elektrolytische Reinigung erfolgte vor Versuchsbeginn durch mehrstündiges Anlegen einer Spannung von 1000V zwischen den Elektroden und dem Gehäuse. Die Eigenleitfähigkeit ließ sich auf $1{,}0 \cdot 10^{-17}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ reduzieren.

5.3.3 Strahlungsquelle

Es bestand die Möglichkeit, die vorgesehenen Photoleitfähigkeitsuntersuchungen im Synchrotronstrahlenlabor (Labor III) am Speicherring DORIS des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg durchzuführen. Für die Messungen im Schumann-Vakuum-UV-Bereich von $\hbar\omega = 6...12$eV war damit eine ideale Kontinuums-Strahlenquelle hoher Intensität einsetztbar. Als konventionelle Quellen stehen in diesem Bereich die Kontinua von Edelgaslampen zur Verfügung, z.B. Argon für den Bereich $\hbar\omega = 8...11{,}8$eV. Wenngleich die Intensitäten dieser Lampen mit 10^{10} Photonen $s^{-1}eV^{-1}$ fast in den Bereich der Synchrotronstrahlungsintensität reichen, sind ihren Kontinua störende Linienstrukturen überlagert. Die Synchrotronstrahlung erstreckt sich dagegen in einem strukturlosen Kontinuum über den gesamten Frequenzbereich vom Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung ($\hbar\omega = 100$keV).

In Abb.26 ist die Strahlführung nach Ausspiegelung aus dem Hauptstrahl vom Speicherring abgebildet (nach DESY-Benutzerhandbuch [5.16]). Die horizontale Breite des Strahls beträgt 40 mm (entsprechend 0,1mrad Strahldivergenz).

Beim Monochromator "Higiti" handelt es sich um eine modifizierte Wadsworth-Anordnung für den Spektralbereich von 5...50eV mit einer Auflösung bis zu 1 Å (10^{-2}eV). Die Fokallänge des konkaven Gitters beträgt 1m. In dieser Entfernung befindet sich der Austrittsspalt, der durch den nachfolgenden Fokussierspiegel im Verhältnis 1:3 auf eine Fläche von 1mm · 0,5mm abgebildet wird. Danach weitet sich

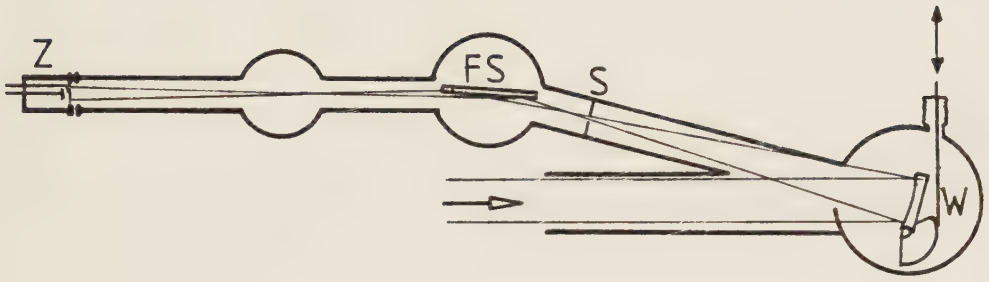


Abb.26 - Aufbau des Photoleitfähigkeitsexperiments
W - Monochromator (modif. Wadsworth), FS - Fokussierspiegel, S - Spalt, Z - Meßzelle (nach DESY-Handbuch [5.16])

der Strahl wieder auf, um am Ort der Meßzelle einen Durchmesser von ca. 20mm zu erreichen. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde die Auflösung des Monochromators auf 0,1eV ($\Delta\lambda \simeq 10\text{Å}$) justiert.

Unter den vorherrschenden Betriebsbedingungen (Einzelbunchfüllung mit 7,5GeV-Elektronen bei Umlaufströmen von 10...20mA) stand ein Photonenfluß von $\emptyset \simeq 10^{10}$ Photonen s^{-1} zur Verfügung. Für eine Relativmessung ließ sich der Teilchenstrom im Speicherring als intensitätsproportionale Größe benutzen.

Das Intensitätsspektrum des Monochromators läßt sich an einer Strahlreferenz (natriumsalizylatbeschichtete Sonde und Nachweis des Fluoreszenzlichtes mit einem Photomultiplier) aufnehmen. Es ist in Abb.27 wiedergegeben.

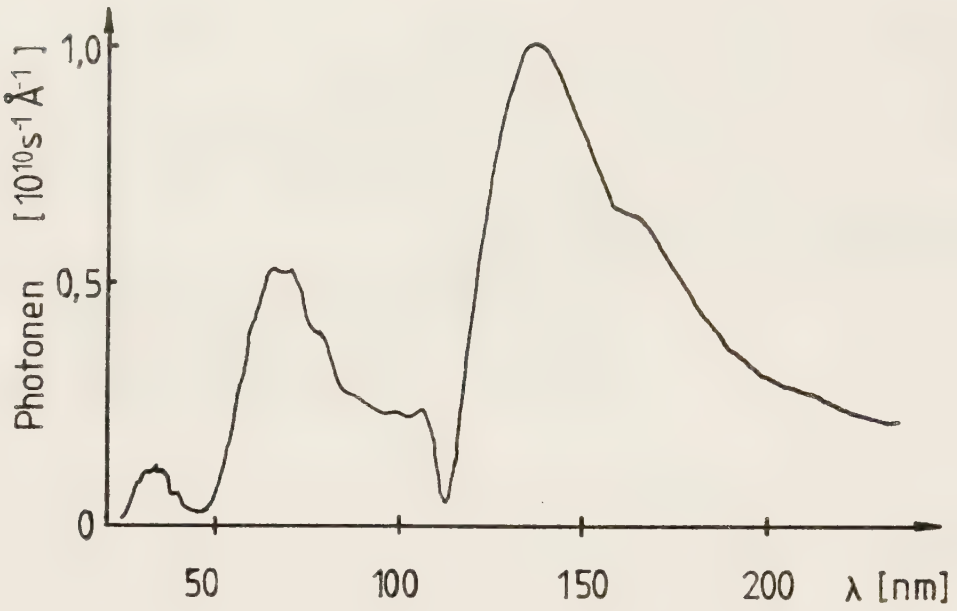


Abb.27 - Primärspektrum des Monochromators (entnommen DESY-Handbuch [5.16], S.242).

Zur Normierung des Photoleitfähigkeitsignals auf die Photonenstromdichte war die Aufnahme des Intensitätsspektrums hinter der Fensterelektrode erforderlich. Dazu wurde der hintere Flansch der Meßzelle (Nr.4 in Abb.24) durch ein Fenster ersetzt,das auf der Innenseite mit Natriumsalicylat beschichtet war. Bei evakuierter Zelle konnte das Spektrum des eindringenden VUV-Lichtes über das mit gleichbleibender Ausbeute erzeugte Fluoreszenzlicht mit einem Photomultiplier nachgewiesen werden. Sein Verlauf folgt aus der Effizienz des Monochromators (s.Abb.27) und der Transmission des goldbedampften LiF-Fensters und ist in Abb. 28 wiedergegeben. Die aufgenommenen Photostromspektren wurden mit einem Rechner durch die Werte dieser Kurve dividiert, um das korrigierte Spektrum zu erhalten.

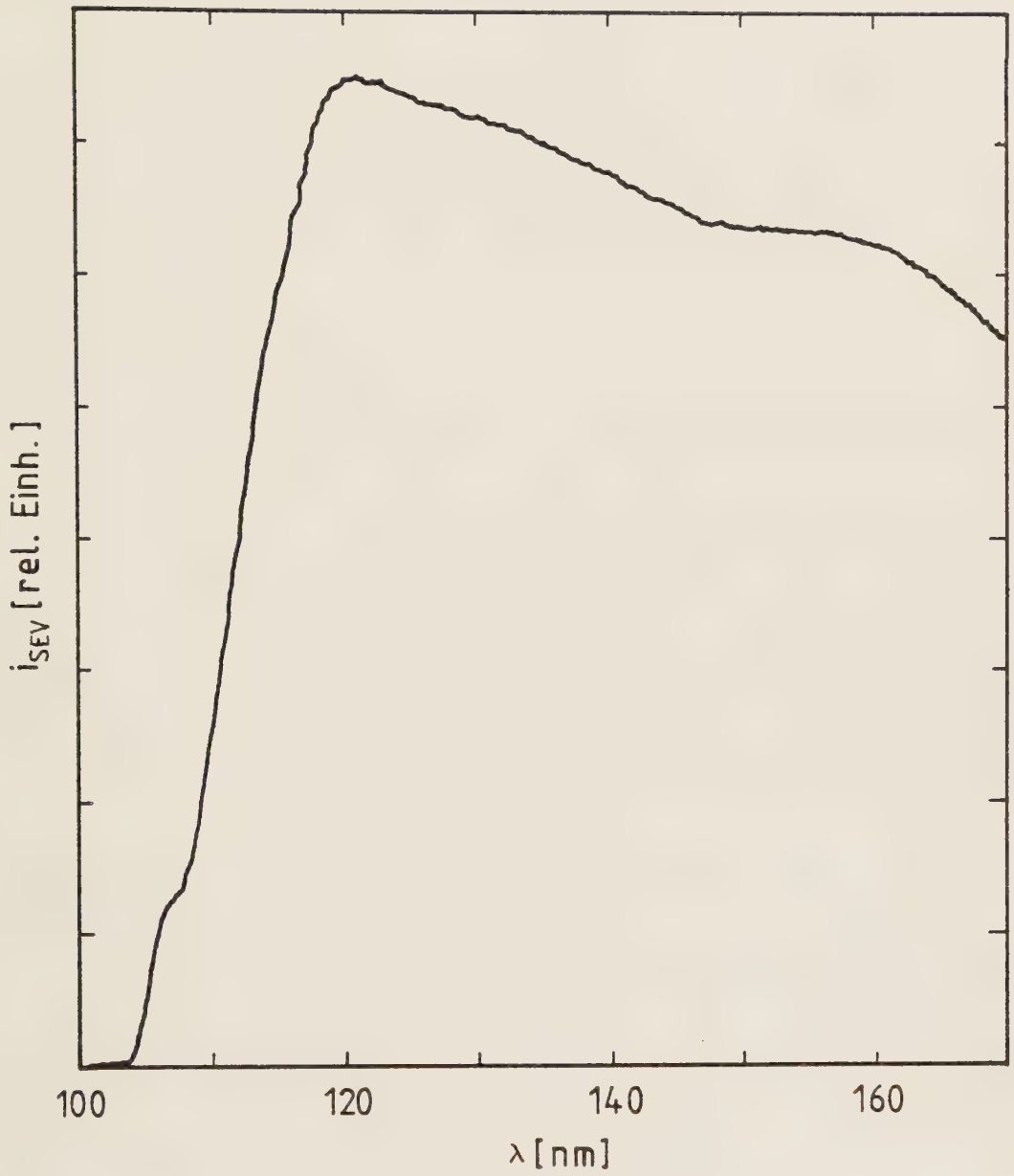


Abb.28 - Intensitätsspektrum der Synchrotronstrahlung hinter dem goldbedampften LiF-Fenster der Meßzelle

6. ERGEBNISSE und DISKUSSION

Im folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen in Äthan und Tetramethylsilan dargestellt. Die Diskussion der Daten wird zum Zweck einer größeren Geschlossenheit in unmittelbarem Zusammenhang damit geführt.

6.1 Driftmessungen in Äthan

6.1.1 Messungen in der gesättigten Flüssigkeit

DieDriftbeweglichkeit strahleninduzierter Exzeßelektronen in gesättigtem flüssigen Äthan wurde nach der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Methode bei Temperaturen von T = 220K bis T = T_c = 305,33K bestimmt. Es wurden mehrere Meßserien mit verschiedenen Elektrodenabständen (von a = 0,18mm bis a = 0,85mm) durchgeführt.

Abb.29 zeigt eine Auswahl von Messungen der Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke F bei verschiedenen Temperaturen in doppellogarithmischer Darstellung. Die Nullfeldbeweglichkeit μ wurde durch graphische Interpolation der Meßpunkte im Proportionalbereich (Steigung m = 1) erhalten. Die Messungen von W.F.Schmidt et al.[3.64] im Bereich von T = 111K bis 197K sind mit in diese Darstellung aufgenommen.

Die früheren Untersuchungen hatten niedrige Beweglichkeiten von $\mu(T=111K) = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ bis μ (T = 197K) = 0,85$cm^2V^{-1}s^{-1}$ ergeben, die auf einen Elektronentransport über lokalisierte Zustände hinweisen (s.Abschnitt 3.3). Der Einfluß der Feldstärke auf den Verlauf der Driftgeschwindigkeit konnte zufriedenstellend im Rahmen des hopping-Modells durch die Bagley-Formel (3.79) wiedergegeben werden.

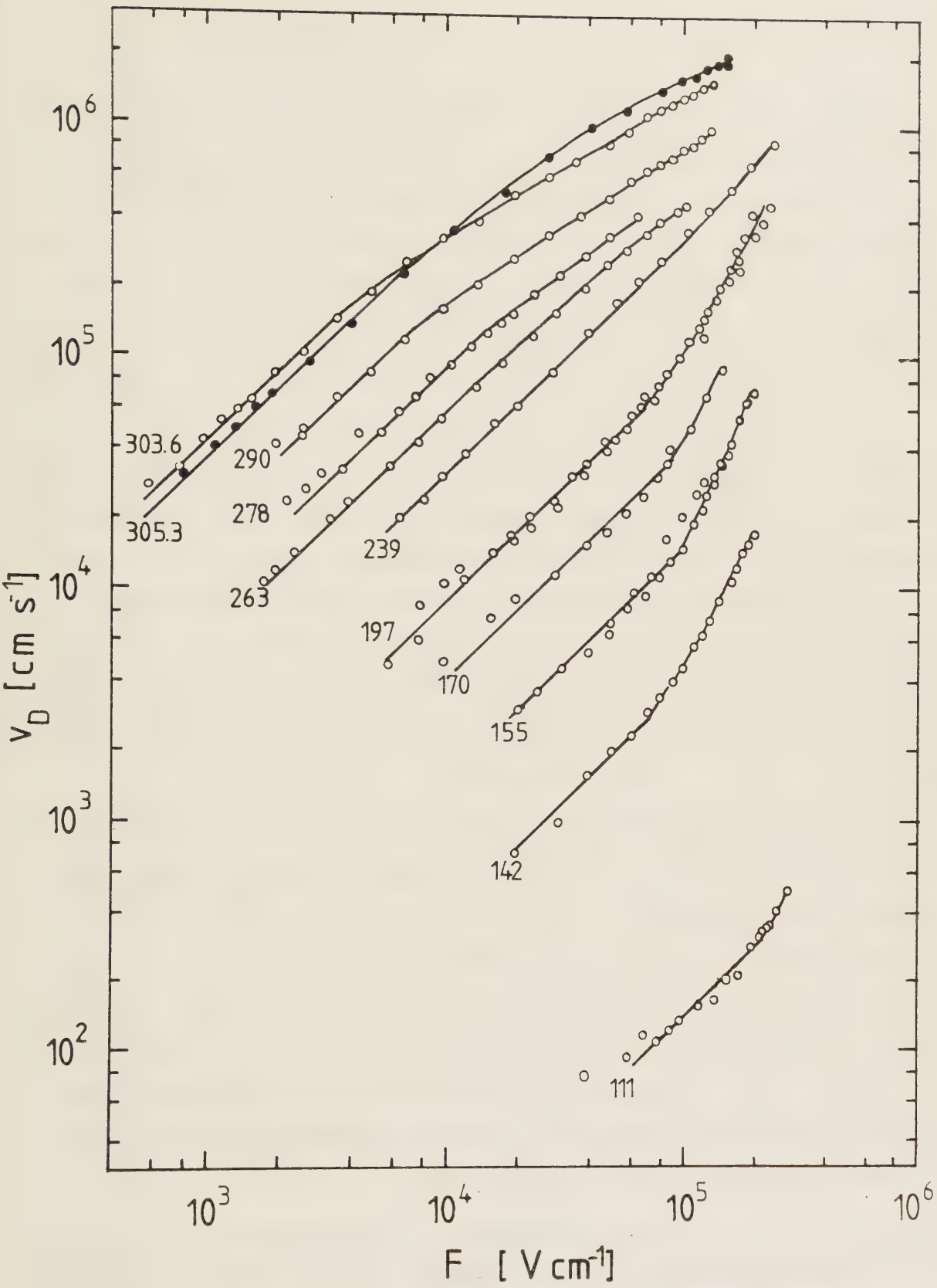


Abb. 29 - Driftgeschwindigkeit in gesättigtem flüssigem Äthan als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen in K. (Werte von 111K - 197K von W.F.Schmidt et al.[3.64])

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen eine weitere Zunahme der Beweglichkeit bis auf $\mu = 44\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ und einen unterproportionalen Anstieg der Driftgeschwindigkeit mit der Feldstärke F im Hochfeldbereich. Diese Feldstärkeabhängigkeit ändert sich von einem nahezu feldproportionalen Verhalten $v_D \sim F$ bei T = 239K bis zu einer Abhängigkeit $v_D \sim F^{1/2}$ bei $T \geq 290K$. Damit folgt v_D einem Feldverlauf, der der Shockley-Theorie heißer Elektronen (s.Gl.3.59) entspricht.

Die Beobachtung des Übergangs von lokalisierten zu quasifreien Elektronen in reinem flüssigen Äthan steht im Einklang mit Messungen von Bakale et al. [6.1] in Methan-Äthan-Mischungen. Mit anwachsender Äthankonzentration wurde in der äquimolaren Mischung bei $\mu = 5,5 cm^2V^{-1}s^{-1}$ der Übergang vom Hochfeldverhalten nach dem hopping-Modell zu dem heißer Elektronen beobachtet. Nimmt man Methan als "transparente" Wirtsflüssigkeit mit langen mittleren freien Weglängen an, dann entspricht das einem Übergangsgebiet bei einer effektiven Äthandichte von $\rho = 1/2 \cdot \rho(T = 111K) = 10,5\ mol\ l^{-1}$.

Die Nullfeldbeweglichkeit ist als Funktion der Temperatur in Abb.30 dargestellt. Mit $\mu = 2 cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei T = 220K schließen sich die Daten an die Messungen von W.F.Schmidt et al. [3.64] an. Ein starker Anstieg setzt bei T = 275K ein, wo $\mu = 8 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ist. Bei T = 303,6K ist ein schwach ausgeprägtes Maximum von $\mu_{max} = 44 cm^2V^{-1}s^{-1}$ zu beobachten, gefolgt von einem Minimum am kritischen Punkt ($\mu_c = 40 cm^2V^{-1}s^{-1}$). Bei weiterem Temperaturanstieg bleibt die Dichte auf einem konstanten Wert ($\rho = \rho_c$). Beweglichkeiten auf dieser Isochore sind ebenfalls in Abb.30 dargestellt.

Der Verlauf der Nullfeldbeweglichkeit bestätigt die Beobachtung aus dem Hochfeldverhalten der Driftgeschwindigkeit, daß im Temperaturbereich von 275K bis 290K der Übergang von lokalisierten zu quasifreien Exzeßelektronenzuständen erfolgt .

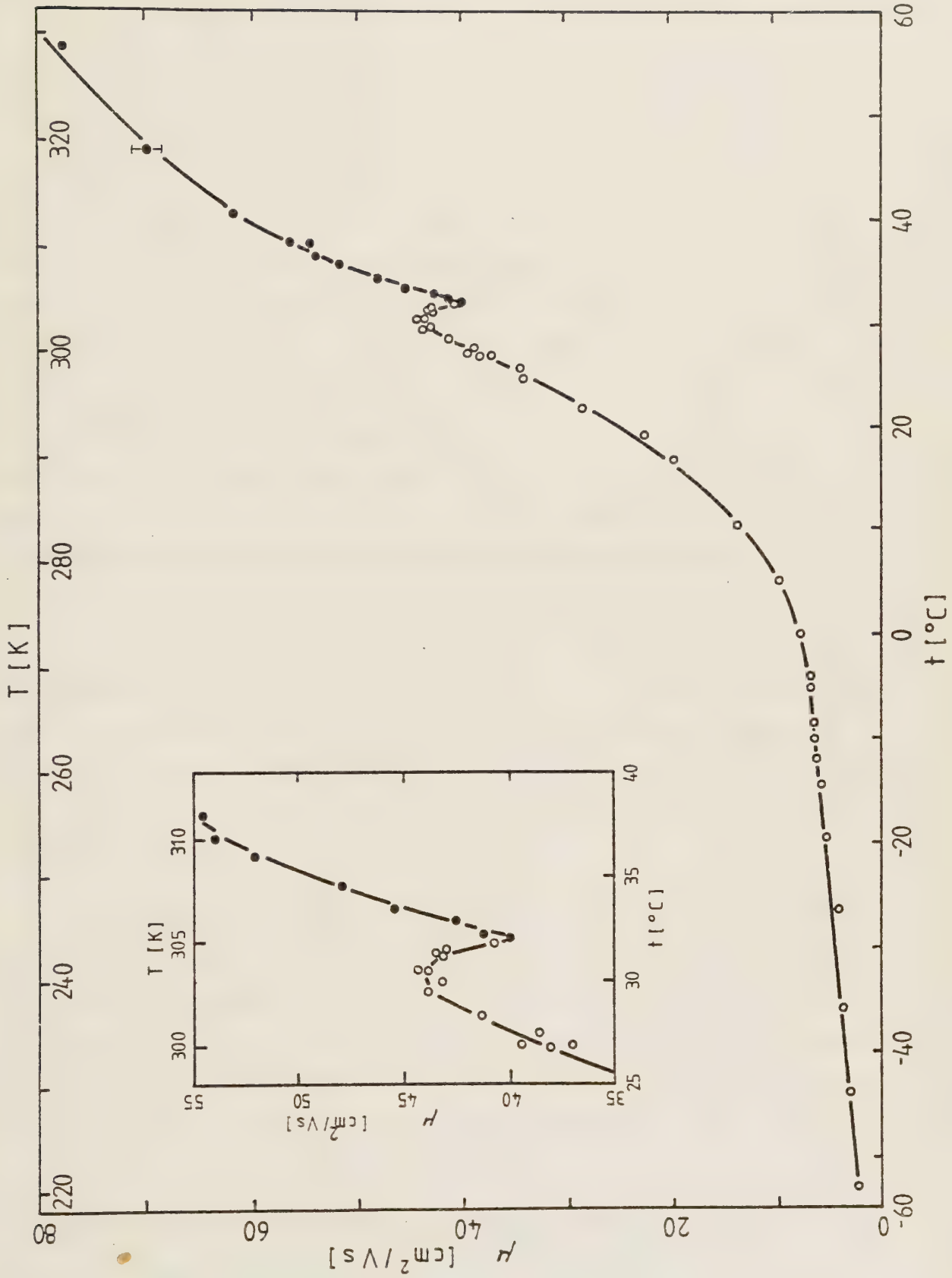


Abb. 30 - Driftbeweglichkeit von Exzeßelektronen in gesättigtem flüssigem Äthan als Funktion der Temperatur.
(● - isochore Messungen bei $\rho = \rho_c$)

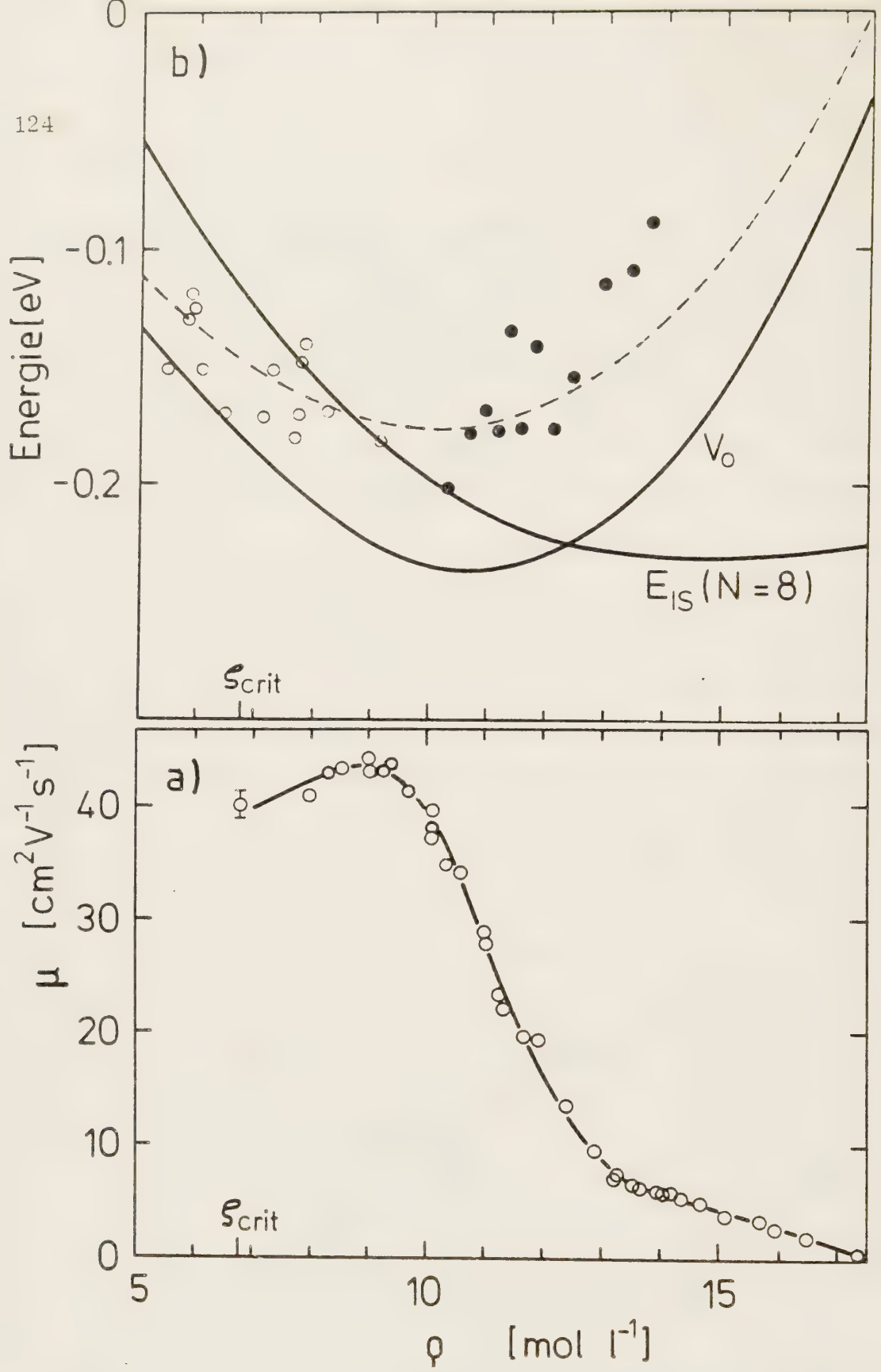


Abb. 31 - a) Elektronenbeweglichkeit μ als Funktion der Dichte ρ in gesättigtem flüssigem Äthan
b) V_o und E_{1s} als Funktion der Dichte ρ in Äthan
- durchgezogene Kurve: berechnete Werte von Kimura, Fueki [3.25b]; - Punkte: experimentelle Werte von Yamaguchi et al. [6.2] (• - gesättigte Flüssigkeit, o - Gas);
- unterbrochene Kurve: berechnete Werte von Yamaguchi et al.

Abb.31a zeigt die Nullfeldbeweglichkeit als Funktion der Dichte der gesättigten Flüssigkeit. Der Beweglichkeitsanstieg liegt im Dichtebereich von 11mol l^{-1} bis 13mol l^{-1}. In diesen Bereich fällt der Schnittpunkt der Energiekurven des quasifreien (V_o) und des lokalisierten (E_{1s}) Elektronenzustands entsprechend der Berechnung von Kimura und Fueki [3.25b]. Diese Kurven sind in Abb.31b wiedergegeben. Zusätzlich sind neuere V_o-Daten von Yamaguchi et al.[6.2] eingetragen, die unter der Annahme einer dichteabhängigen Streulänge von $\tilde{a} = 1,512-0,006 \cdot 10^{-21} n$ Å cm^3 nach dem Wigner-Seitz-Modell berechnet wurden (unterbrochene Kurve). Die experimentellen V_o-Werte ermittelten die Autoren unter der Annahme, daß die Fowler-Nordheim-Theorie auch auf die Elektroneninjektion in dichte Gase anwendbar ist, wofür jedoch eine theoretische Begründung noch aussteht. Die Werte von Yamaguchi et al. schneiden die Kurve E_{1s} bei $\rho = 8,7$ mol l^{-1}, wo der von uns beobachtete Beweglichkeitsübergang bereits stattgefunden hat. Die Übereinstimmung mit der Gültigkeitsgrenze des Lokalisierungskriteriums, $E_{1s} = V_o$, ist dennoch überraschend gut, wenn man bedenkt, daß E_{1s} unter der stark vereinfachenden Annahme einer statischen Solvatationskonfiguration (mit der Koordinationszahl N = 8) berechnet wurde.

Das beobachtete Beweglichkeitsmaximum bei $\rho \simeq 9$ mol l^{-1} fällt in einen Dichtebereich, in dem V_o bzw. $|\partial V_o / \partial n|$ ein Minimum einnehmen. Ein solcher Zusammenhang wurde bereits für Tetramethylsilan und Neopentan (V_o-Messungen von Holroyd und Cipollini [6.4]) gefunden und unterstützt den Cohenschen Vorschlag einer Deformationspotentialtheorie, die V_o als Parameter enthält (s.Abschnitt 3.2.3).

Weiter unten wird das Beweglichkeitsmaximum im Rahmen des Nullstreulängen-Modells diskutiert. Mit Abb.32 soll ein Vergleich mit den Messungen in anderen Flüssigkeiten mit quasifreien Exzeßelektronen angestellt werden. Die schwache Ausprägung des Maximums in Äthan kann dem kleineren Wert von μ_{max} und gleichzeitig der nur schwachen Absenkung der Beweglichkeit auf μ_c am kritischen Punkt

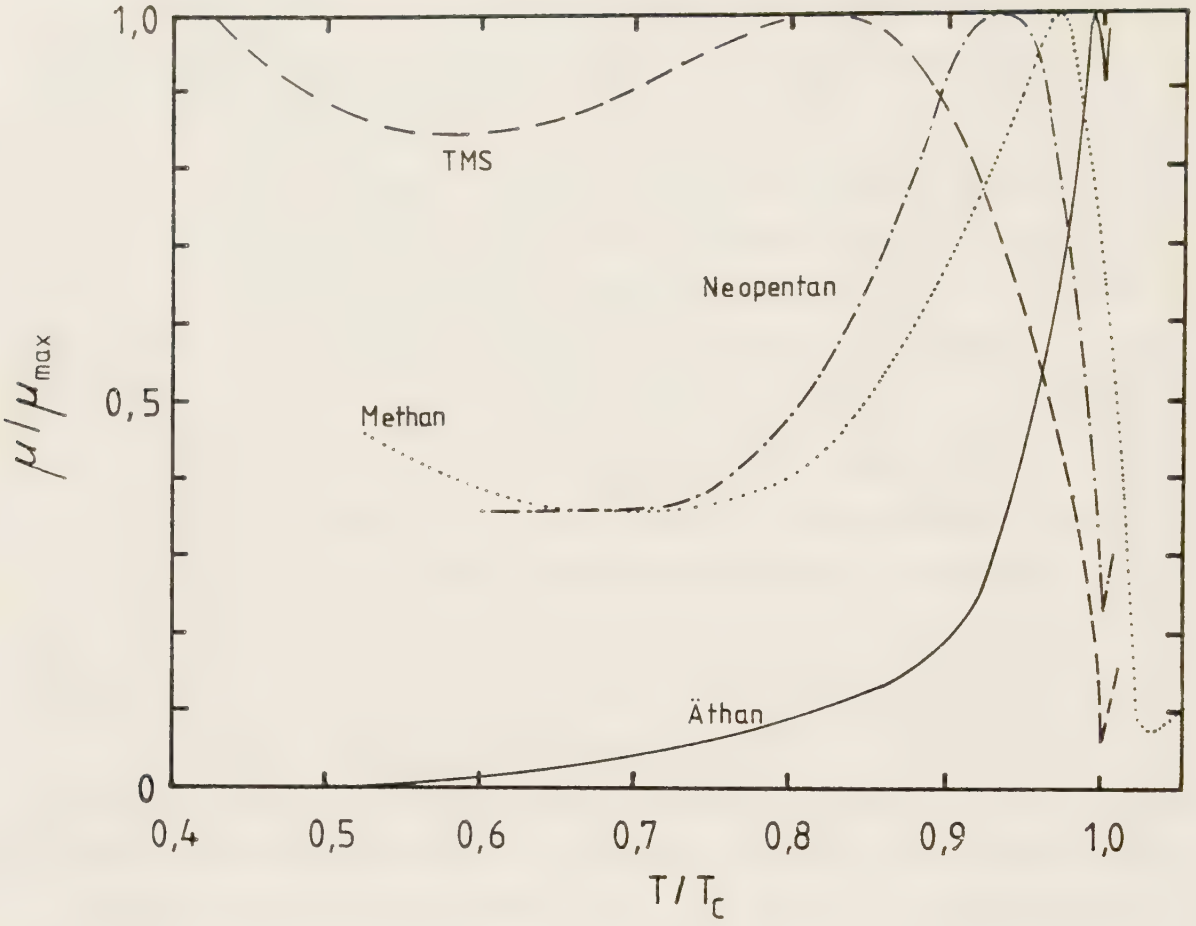


Abb. 32 - Beweglichkeitsmaximum in molekularen unpolaren Flüssigkeiten
μ_{max} - maximale Beweglichkeit, T_c - kritische Temperatur
Quellen: Tetramethylsilan (TMS) - Cipollini, Allen [3.32]; Neopentan-Dodelet, Freeman [3.35]; Methan - Engels, Kimmenade [3.33] ($p = 50,8$ bar > $p_c = 45,96$ bar); Äthan - diese Arbeit.

zugeschrieben werden. Messungen von Dodelet und Freeman [6.3] haben gezeigt, daß in n-Pentan, dem kleinsten neben Methan und Äthan untersuchten n-Alkan, kein Beweglichkeitsmaximum zu beobachten ist. Es bildet sich lediglich eine schwach ausgeprägte Schulter kurz unterhalb der kritischen Temperatur aus [6.3]. Kürzlich berichteten Gee und Freeman [6.24] über Beweglichkeitsmessungen in gesättigtem Methan und Äthan. Für gesättigtes Äthan zeigt sich Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

6.1.2 Ionenbeweglichkeit

Mit der Driftzeitmethode wurden in flüssigem Äthan neben Elektronen auch um drei Größenordnungen langsamere Exzeßladungsträger beobachtet. Driftmessungen in denselben Proben hatten gezeigt, daß nach Ablauf der Driftzeit alle Elektronen an der Anode neutralisiert waren und die Bildung negativer Ionen durch Elektronenanlagerung somit vernachlässigbar war. Es wurde nur eine einzige Driftzeit im Leitfähigkeitsabfall der langsamen Träger beobachtet, so daß nur eine Sorte langsamer Träger angenommen wird. Es liegt nahe, diese als die bei der Trägererzeugung entstehenden positiven Ionen zu identifizieren.

Abb. 33 zeigt ein typisches Driftsignal positiver Ionen. Am Beginn des Pulses ist die Spitze zu erkennen, die durch die wesentlich schnellere Elektronenleitung entsteht.

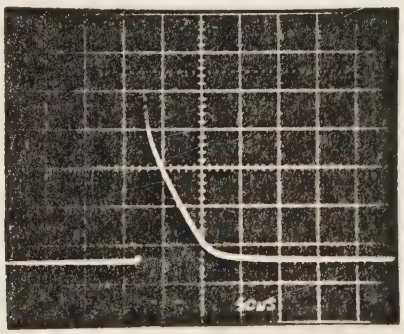


Abb. 33 - Leitfähigkeitssignal driftender Ionen (U = 7000V, a = 0,48mm, t_D = 90 µs)

Abb. 34 zeigt die aus der Driftzeit erhaltene Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke F, aus der die Beweglichkeit bestimmt wurde.

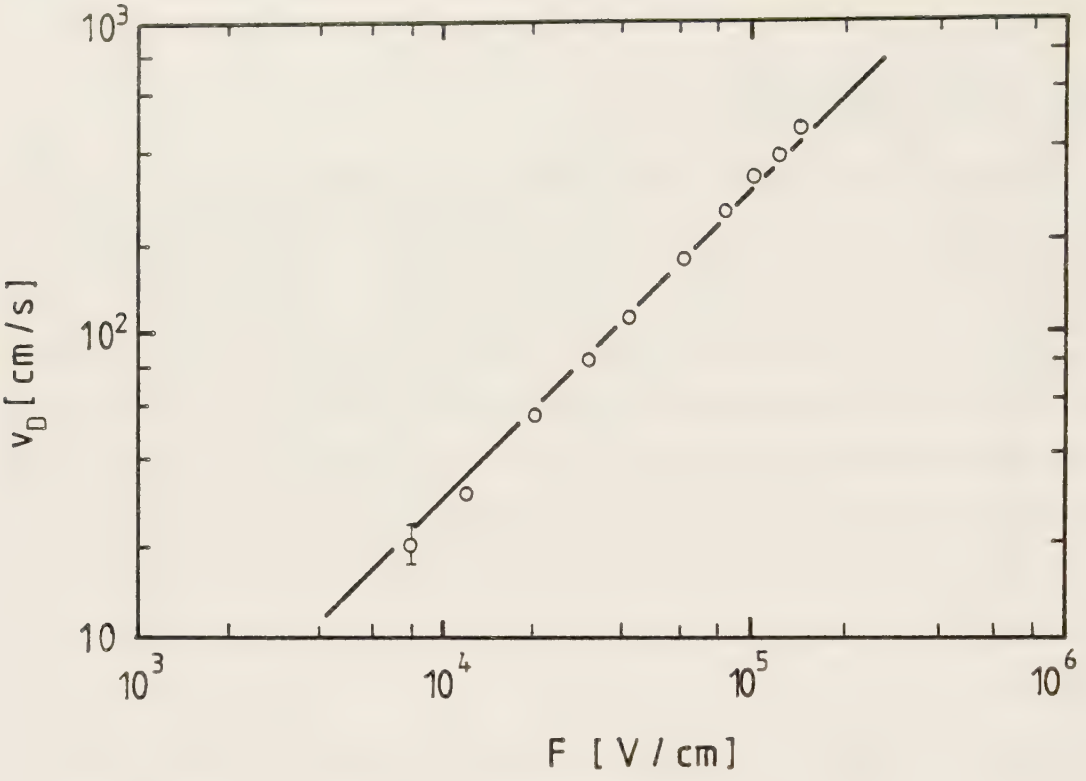


Abb. 34 - Driftgeschwindigkeit positiver Ionen als Funktion der Feldstärke in Äthan am kritischen Punkt.

Bis zu den höchsten Feldstärken, die durch einsetzende Teilentladungen begrenzt waren, konnten Abweichungen vom proportionalen Verlauf $v_D \sim F$ nicht beobachtet werden.

Aufgrund des Feldverlaufs wird vermutet, daß Sprungprozesse zwischen lokalen Zuständen ebensowenig vorkommen wie die Aufheizung des Ionenensembles auf überthermische Energien. In Abb. 35 ist die Ionenbeweglichkeit als Funktion der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich ein monotoner Anstieg durch den kritischen Punkt hindurch, wo die Flüssigkeit in den isochoren Zustand übergeht.

Dieselben Daten zeigt Abb. 36 in logarithmischer Darstellung als Funktion von T^{-1}. Die Daten von W.F.Schmidt et al. [3.64] werden durch die vorliegenden Messungen fortgesetzt. Ein steilerer Anstieg der Ionenbeweglichkeit setzt bei T = 275K ein. In derselben Darstellung ist die Viskosität η des flüssigen Äthans aufgetragen (nach

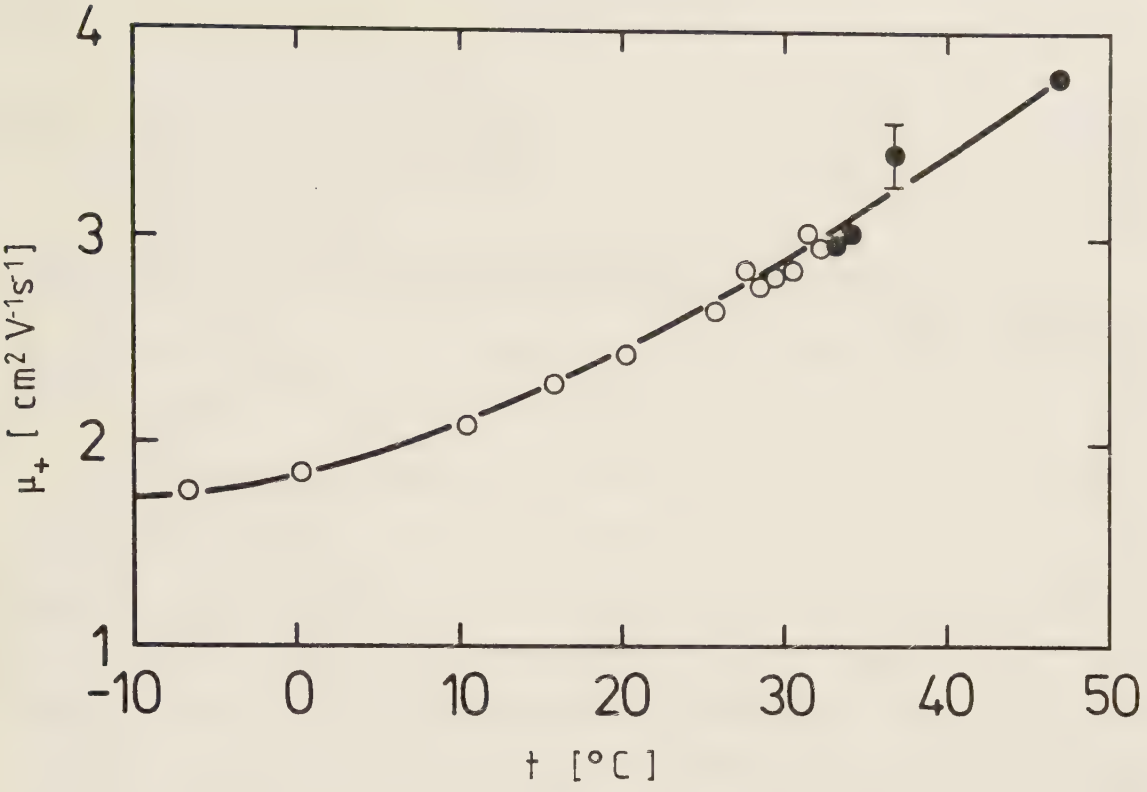


Abb. 35 - Ionenbeweglichkeit als Funktion der Temperatur
o - gesättigte Flüssigkeit, • - $\rho = \rho_c$

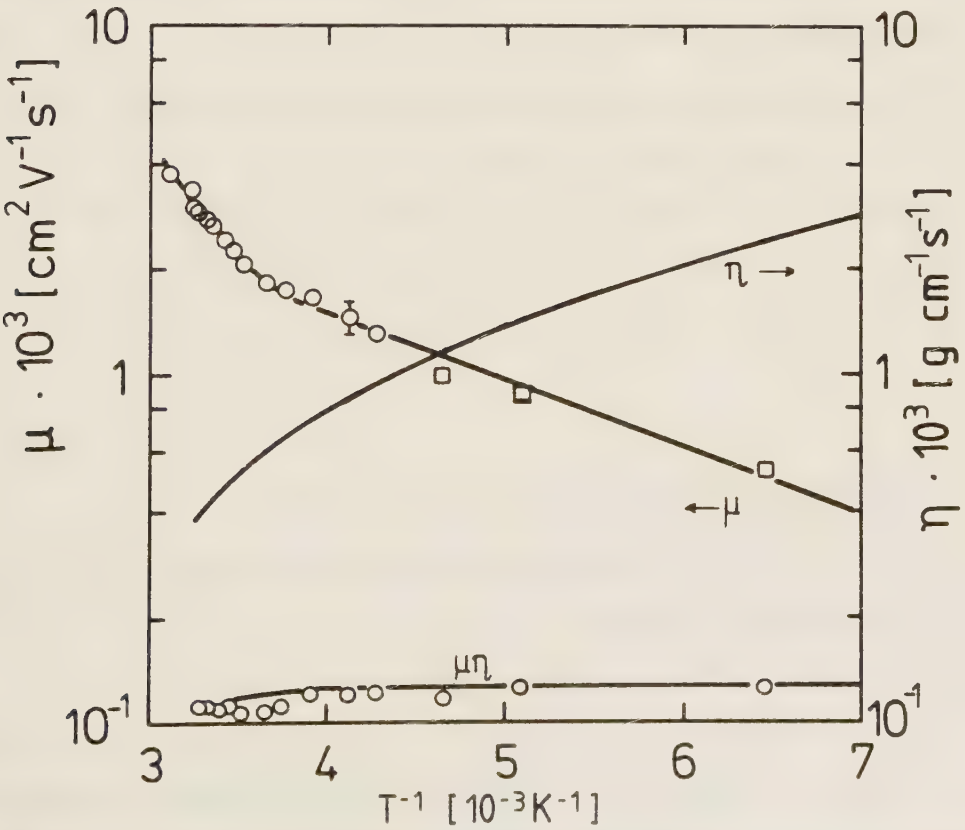


Abb. 36 - Ionenbeweglichkeit μ_+ und Viskosität η als Funktion der Temperatur ($\mu_+\eta$ in Einheiten von 10^{-3} g $cmV^{-1}s^{-2}$)
□ - Daten aus W.F.Schmidt et al. [3.64]

Gallant [6.5]). Das Produkt $\mu_+\eta$ bleibt im betrachteten Temperaturbereich konstant.

Die Ionenbeweglichkeit sollte im viskosen Medium das Stokessche Gesetz befolgen:

$$\mu_+ = \frac{e}{6\,\pi\,\eta\,R_+} \qquad (6.1)$$

mit der Viskosität η und dem Radius R_+ des Trägers. W.F.Schmidt et al. [3.64] fanden für die Ionenbeweglichkeit in Äthan zwischen 110K und 216K, daß die geforderte Proportionalität $\mu_+ \sim \eta^{-1}$ (Waldensche Regel) erfüllt ist und berechneten nach Gl.(6.1) einen Radius R_+, der etwa dreimal größer ist als der hard-core-Radius des positiven Ions (2,19 Å). Zur Interpretation dieser Ergebnisse schlugen die Autoren vor, daß das positive Ion von einer einschichtigen Solvatationsschale polarisierter Moleküle umhüllt ist.

Abweichungen von der Waldenschen Regel der Form $\mu_+\eta^x$ = const.können auf der Variation der Solvatationsschale mit der Temperatur beruhen. Für zahlreiche flüssige Kohlenwasserstoffe fand Adamczewski [1,5] den Wert x = 1,5. Dodelet und Freeman [6.3] bestimmten x = 1,1...1,3 für verschiedene Kohlenwasserstoffe.

6.1.3 Elektronenbeweglichkeit in fluidem Äthan

Die Variation des thermodynamischen Zustands der Flüssigkeit entlang der Dampf-Flüssigkeits-Koexistenzkurve bedeutet, daß nur eine der Zustandsgrößen - Druck, Dichte und Temperatur (P, ρ, T) - unabhängig verändert werden kann. Um den Einfluß der Temperatur und der Dichte auf die Elektronenbeweglichkeit unabhängig voneinander zu untersuchen, wurden die Driftmessungen in die (T, ρ)-Ebene

außerhalb der Sättigungskurve, d.h. in den Bereich fluider Zustände, ausgedehnt. Das Phasendiagramm von Äthan in der (p, ρ)-Darstellung mit der Temperatur als Parameter wurde bereits in Abb.23 dargestellt. Die eingetragenen Punkte kennzeichnen die thermodynamischen Bedingungen, unter denen im Rahmen dieser Arbeit Elektronendriftmessungen durchgeführt wurden.

Die gemessenen Driftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke sind für alle Messungen im Anhang zusammengestellt.

6.1.3.1 Nullfeldbeweglichkeiten

Die aus den Driftmessungen ermittelten Nullfeldbeweglichkeiten sind in Tab.9 als Funktion der Äthandichte bei verschiedenen Isothermen wiedergegeben und in Abb.37 graphisch dargestellt. In doppellogarithmischer Darstellung ist in Abb.38 die Beweglichkeit als Funktion der Dichte aufgetragen.

Eine Einteilung in drei Dichtebereiche bietet sich an:

$\alpha)$ $\quad \rho \leq 9 \text{ mol } l^{-1}$

ß) $\quad 9 \text{ mol } l^{-1} \leq \rho \leq 16 \text{ mol } l^{-1}$

$\gamma)$ $\quad \rho \geq 16 \text{ mol } l^{-1}$

$\underline{\alpha)}$ $\rho < 9 \text{ mol } l^{-1}$

In diesem Dichtebereich des Gases einschließlich der Umgebung des kritischen Punktes gilt näherungsweise:

$$\sqrt{u \cdot \rho} = \text{const} \qquad (6.2)$$

Diese Relation folgt unmittelbar aus der Lorentz-Gleichung für die Beweglichkeit (3.41), wenn man den Transportwirkungsquerschnitt

Tabelle 9 - Nullfeldbeweglichkeiten von Exzeßelektronen in flüssigem Äthan bei verschiedenen Dichten und Temperaturen in $cm^2V^{-1}s^{-1}$

ρ	n	T [K]						
$[mol\ l^{-1}]$	$[10^{20} cm^{-3}]$	290	300	305,33	310	320	330	340
2,4	14,5	168	178	184	194	197	206	208
3,7	22,3			95,5	106	118	128	149
4,7	28,3			60,4	74,1	91,6	106	119
5,8	34,9			47,2	61,5	78,9	91,9	98,4
6,65	40,1			39,5	53,7	68,6	77,7	90,6
7,2	43,4			41,8	45,4	67	75	84,1
7,8	47,0			47	53,6	68	69	77
8,35	50,3			45	50	58,7	63,6	66,5
9,2	55,4			47	50,3	55	54	55
10,0	60,2			39	39,4	39	41,9	
11,5	69,3		20,7	21,4	20,7	20,7		
12,45	75,0	12,3	13,1	13,1	13,3			

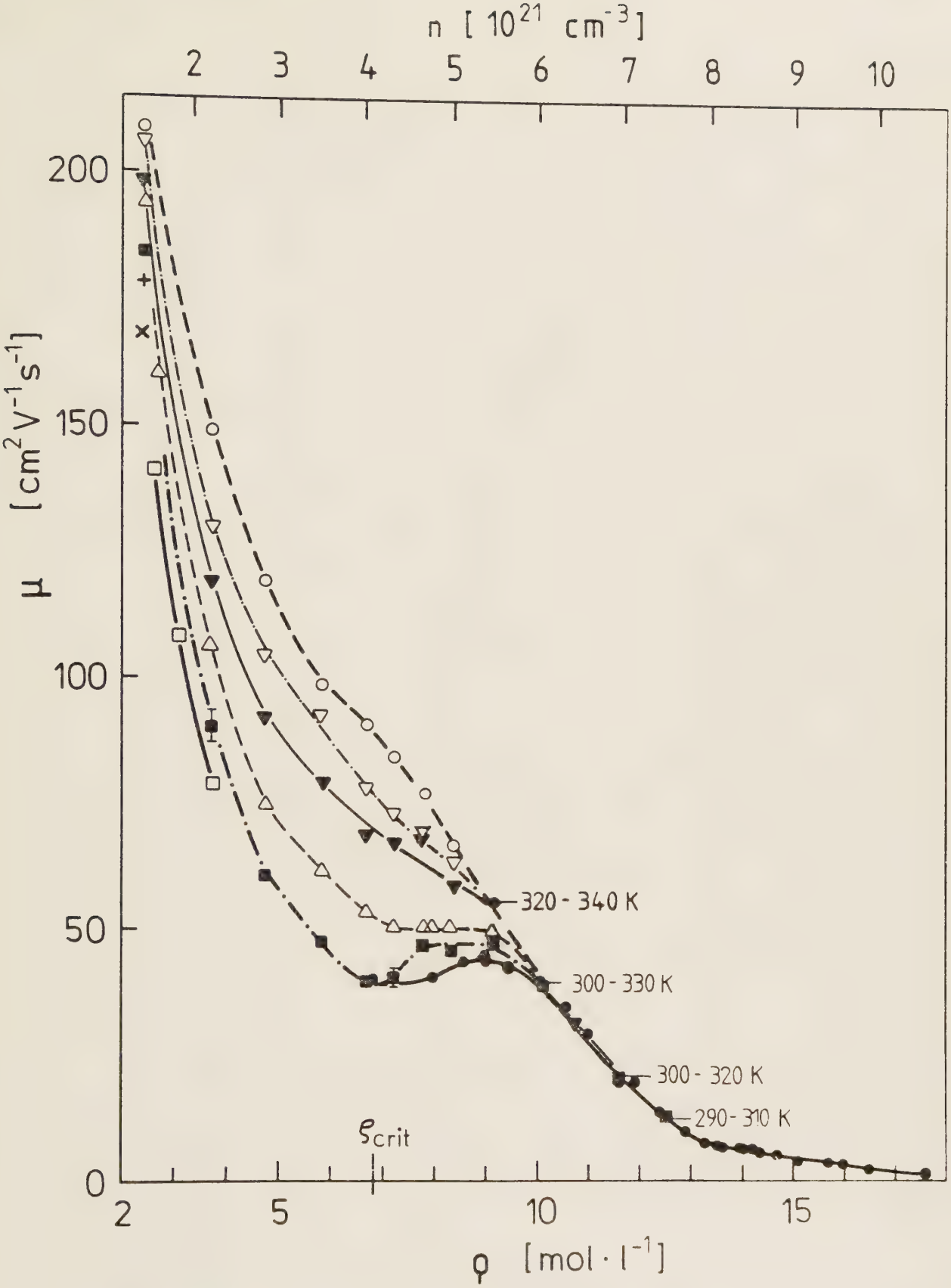


Abb. 37 - Elektronenbeweglichkeit μ in fluidem Äthan als Funktion der Dichte ρ bei verschiedenen Temperaturen:
■ - 305,33K, △ - 310K, ▼ -320K, ▽ -330K, o - 340K;
●, □ -Messungen in der gesättigten Flüssigkeit bzw. im gesättigten Dampf.

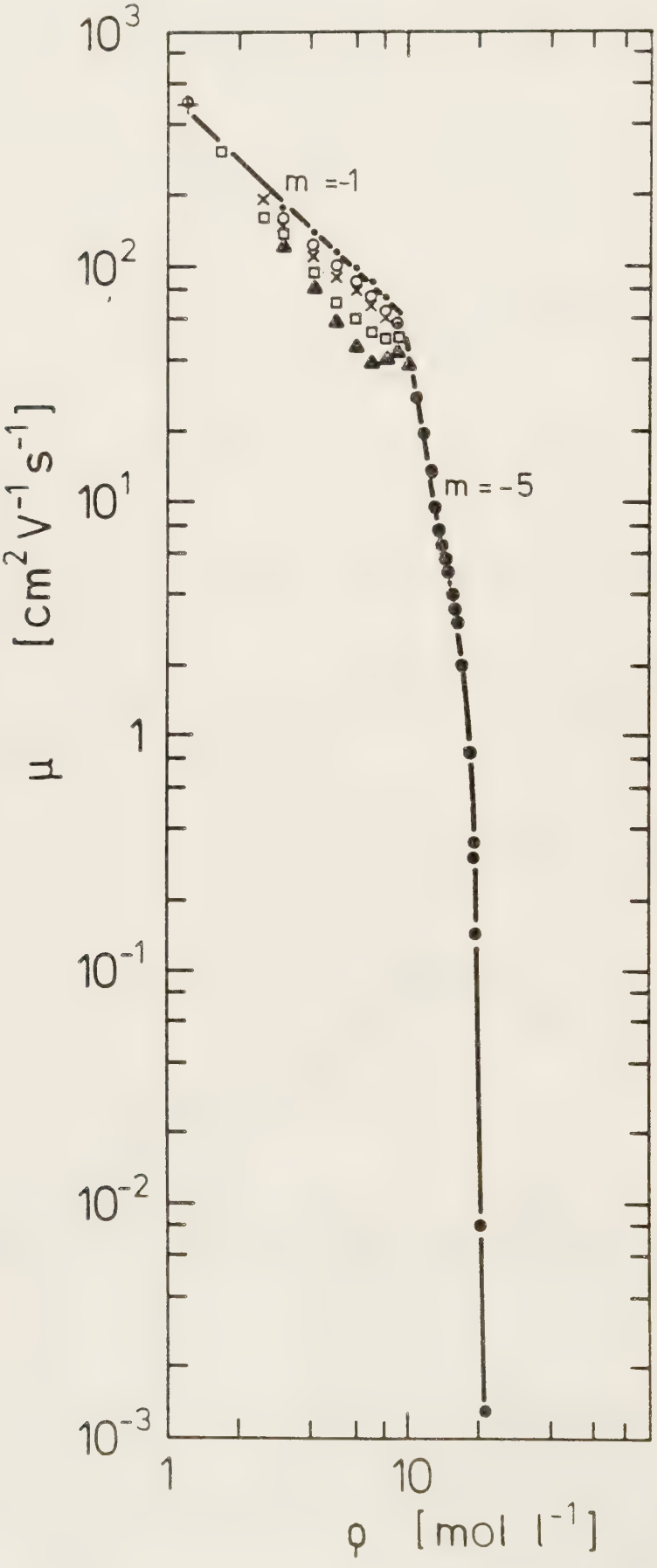


Abb. 38 - Elektronenbeweglichkeit μ in Äthan als Funktion der Dichte
• - Messungen in der gesättigten Flüssigkeit, Daten oberhalb 18 mol l^{-1} von W.F.Schmidt et al. [3.64]; •, o, x □, ▲ - isotherme Messungen bei T = 340K, 330K, 320K, 310K bzw. 305,33K; + - Messung von Huber [4.1] bei T = 295K

σ_c als dichteunabhängig annimmt, und wird in Gasen im allgemeinen beobachtet. (Aufgrund dieser auch als "Ähnlichkeitsgesetz" bekannten Abhängigkeit wird die Driftgeschwindigkeit deshalb häufig als Funktion der reduzierten Feldstärke $v_D = f(F/n)$ mit der Zahlendichte n dargestellt).

Bei Annäherung an den kritischen Punkt ist (s.Abb.37) eine Auffächerung der Beweglichkeitsisothermen zu beobachten, die oberhalb der kritischen Dichte ρ_c wieder zusammenlaufen.

Ein relatives Beweglichkeitsmaximum schwacher Ausprägung wurde auf der Isotherme $T = T_c$ gefunden. Es liegt in Übereinstimmung mit den Messungen in der gesättigten Flüssigkeit im Dichtebereich zwischen 8 und 9 mol l^{-1}. Auf Isothermen mit zunehmender Temperatur verschwindet das Maximum infolge einer Anhebung der Beweglichkeit zu kleineren Dichten hin.

Es soll nun versucht werden, das Nullstreulängenmodell (s.Abschnitt 3.2.2) auf den beobachteten Beweglichkeitsverlauf anzuwenden. Entsprechend Gl. (3.52) wurde die Beweglichkeit im Bereich des Maximums für 3 Isochoren als Funktion von $c^2 T^{-3/2}$ in Abb. 39 aufgetragen. Die Schallgeschwindigkeiten c wurden durch graphische Interpolation der Daten von Tsumura und Straty [6.6] und nach Goodwin[5.13] ermittelt (s.Abb.40).

Die Beweglichkeitswerte folgen dieser Darstellung mit guter Linearität für die isochoren Werte bei 7,8 und 8,35 mol l^{-1} und geringen Abweichungen bei 9,2mol l^{-1}. Aus Gl.(3.52) wurde die aus dem Fluktuationsterm in der Streulänge zu erwartende Beweglichkeit mit folgenden Daten berechnet:

Dichte:	$\rho = 8,35 \text{mol } l^{-1}$
mittlere Polarisierbarkeit:	$\bar{\alpha} = 4,47 \text{ Å}^3$, nach [6.7]
Molekülmasse:	$M = 30,07\text{g}/6,024 \cdot 10^{23}$
Durchmesser des Moleküls in der Flüssigkeit:	$\delta = 2 \cdot 2,19 \text{ Å}$, nach [6.8]

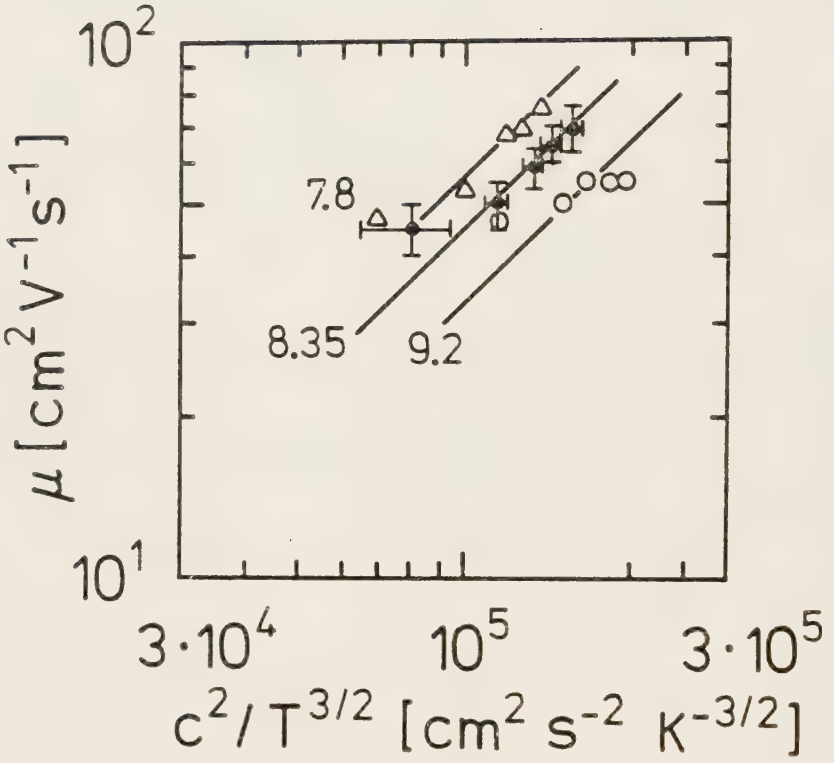


Abb. 39 - Nullfeldbeweglichkeit μ als Funktion von $c^2T^{-3/2}$ auf drei Isochoren (in mol l^{-1})

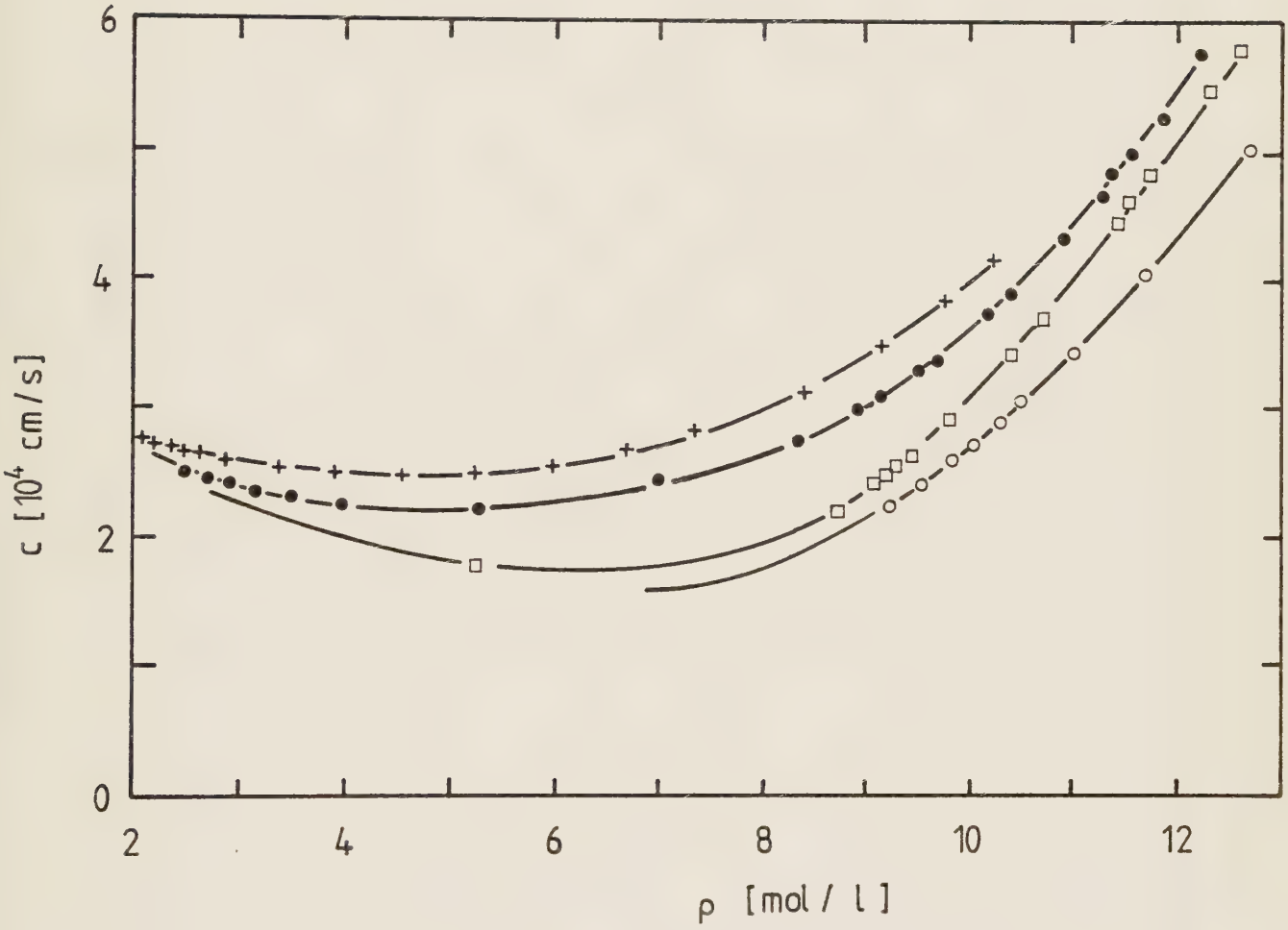


Abb.40 - Schallgeschwindigkeit c in Äthan als Funktion der Dichte bei verschiedenen Temperaturen:
+ - 340K, • - 320K, □ -305,33K; o - Werte in der gesättigten Flüssigkeit (eingetragene Daten von Goodwin et al. [5.13] und Tsumura, Straty [6.6])

Als Ergebnis erhält man:

$$u[cm^2V^{-1}s^{-1}] = 2,0 \cdot 10^{-2}\, c^2 T^{-3/2}\, [cm^2 s^{-2} K^{-3/2}]$$

Dieser Wert liegt um das 40fache über dem experimentellen Ergebnis. Die schlechte Übereinstimmung muß darauf zurückgeführt werden, daß am Beweglichkeitsmaximum außer der thermischen Streulängenfluktuation um $\tilde{a} = 0$ noch zusätzliche Streumechanismen existieren, die die Beweglichkeit niedrighalten. Wegen der Anisotropie des Äthanmoleküls ist in diesem Zusammenhang ein zusätzlicher Beitrag durch Fluktuation in der Molekülorientierung denkbar.

Am kritischen Punkt sollte nach Lekner und Bishop (s.Kap.3.2.2) die Beweglichkeit ein Minimum einnehmen. Die vorliegenden Messungen bestätigen diese Voraussage, wenn die Ausprägung - teilweise aufgrund des flachen Maximums - auch wesentlich schwächer ist als in anderen Flüssigkeiten mit quasifreien Elektronen. Eine quantitative Auswertung nach Gl.(3.54) ergibt $/u_c^{theor.} = 57 cm^2V^{-1}s^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von $/u_c^{exp.} = 44 cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Für die direkte Korrelationslänge R ist hier der hard-core-Durchmesser $\delta = 4,4 \mathring{A}$ (s.o.) eingesetzt worden, was eine unzulässige Vereinfachung sein könnte. Es sei außerdem darauf hingewiesen, daß die Experimente in Argon einen Wert für $/u_c$ ergeben haben, der um eine Größenordnung über dem Wert nach der Theorie Lekners und Bishops liegt. Der Vorfaktor zur Lorentz-Beweglichkeit $/u_L$ in Gl.(3.54) stellt das Verhältnis der thermischen zur Energie ε_R dar, die dem untersten Zustand eines Elektrons in einem Rechteckpotential der Breite R entspricht. ε_R könnte als Energie einer fluktuationsbedingten Lokalisierung des Elektrons aufgefaßt werden, für die man einen Wert von $\varepsilon_R = 0,05 eV$ erhält.

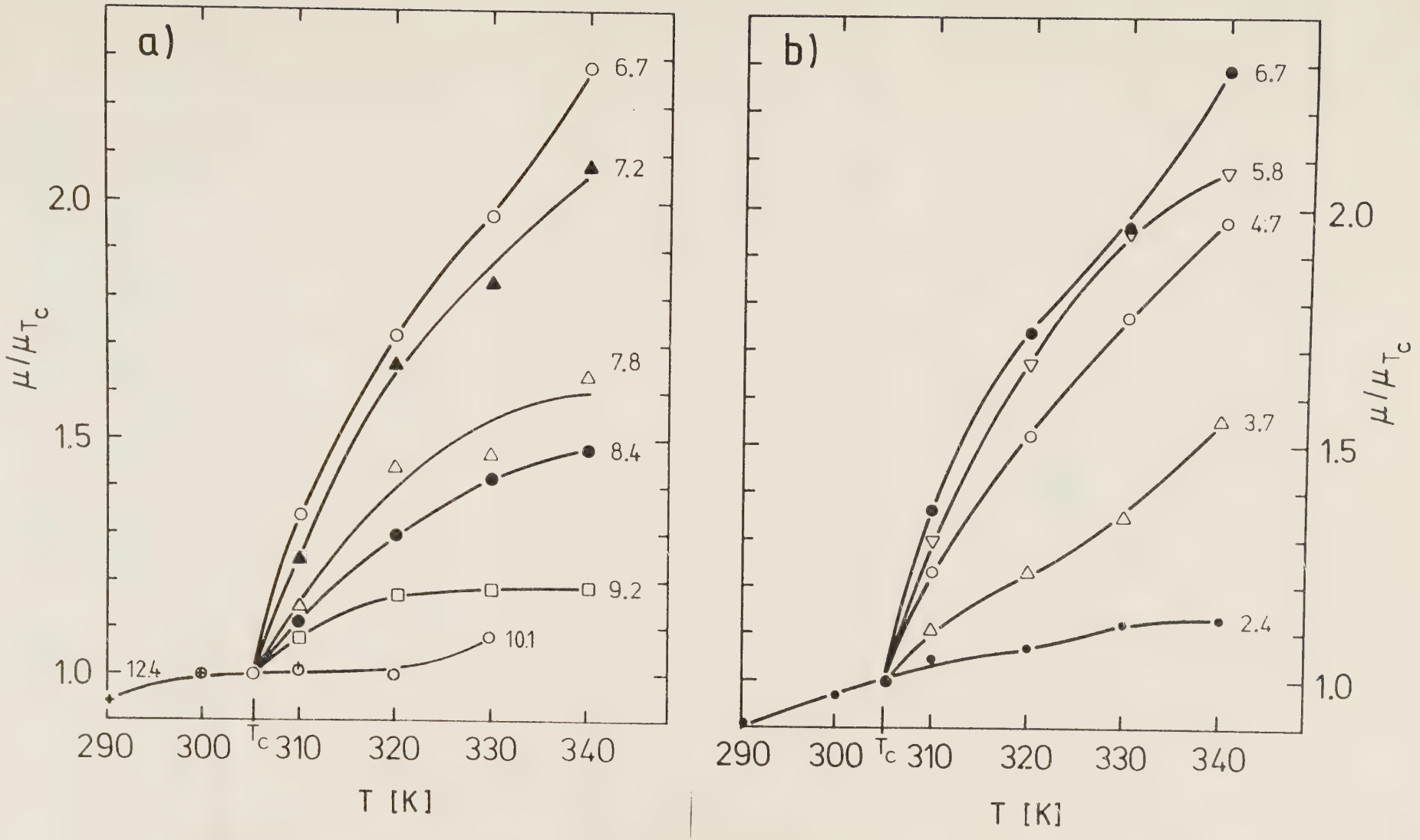


Abb. 42a, b - Reduzierte Beweglichkeit μ/μ_{T_c} als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Dichten in mol l^{-1}

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit auf verschiedenen Isochoren in der Nähe des kritischen Punktes geht aus Abb.42a,b hervor. Der stärkste Temperatureffekt herrscht an der kritischen Dichte. Im Bereich $5,8 \leq \rho \leq 7,2$ mol l^{-1} steigt die Beweglichkeit beim Übergang von T_c nach 340K um mehr als 200% an. Dagegen ist die Beweglichkeit innerhalb eines entsprechenden Temperaturintervalls für $\rho \geq 9,2$ mol l^{-1} temperaturunabhängig. Zu kleineren Dichten $\rho < \rho_c$ hin stellt sich ebenfalls eine zunehmende Temperaturkonstanz ein: für $\rho = 2,4$ mol l^{-1} wächst die Beweglichkeit bei einem Temperaturanstieg von 290K auf 340K nur um 25%.

Eine quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit soll auf der Grundlage der Lorentz-Lekner-Beweglichkeitsformel, Gleichung (3.48), versucht werden. Die isotherme Kompressibilität soll in diesem thermodynamischen Bereich durch die adiabatische ersetzt werden, für die $\chi_S = c^2/(Mn)$ gilt (mit der Schallgeschwindigkeit c, der Molekülmasse M und der Zahlendichte n). Diese Substitution ist nach Sjölander [6.9] gerechtfertigt, weil damit die durch Neutronenstreuung gemessenen Strukturfaktoren adäquat wiedergegeben werden.

Gleichung (3.48) läßt sich dann auf die Form

$$\mu n = \frac{2}{3}\left(\frac{2}{\pi m^* k_B}\right)^{1/2} \frac{e}{4\pi \tilde{a}^2 M k_B} \cdot \frac{c^2}{T^{3/2}} \qquad (6.3)$$

bringen. Die Auftragung aller Beweglichkeitsdaten in dieser Form (Abb.43) ergibt einen linearen Zusammenhang. Lediglich die am Rande des betrachteten Dichtebereichs liegenden Werte bei $\rho = 9,2$ mol l^{-1} und $\rho = 10,0$ mol l^{-1} zeigen größere Abweichungen.

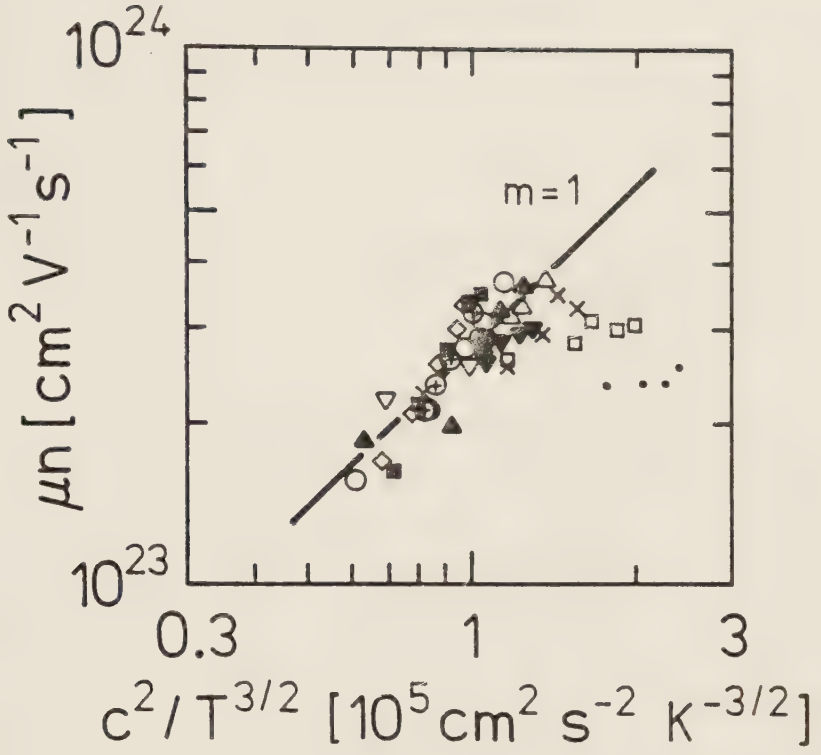


Abb.43 - $\mu \cdot n$ als Funktion von $c^2 T^{-3/2}$ für verschiedene Isochoren in mol l^{-1}
▽ - 2,4; ⊕ -3,7; ◇ -4,7; ■ -5,8; ○ - 6,7; ▲ -7,2;
▼ - 7,8; x -8,35; □ -9,2; ● - 10,0

Die Erfüllung dieses Zusammenhangs impliziert eine einheitliche, dichteunabhängige Streulänge $\tilde{a} \simeq 0,5$ Å für den diskutierten Bereich in der Umgebung von ρ_c. Dieser Wert liegt unterhalb des hard-core-Radius $\tilde{a} = 1,5$ Å, den Yamaguchi et al. [6.2] durch Anwendung des Wigner-Seitz-Modells aus ihren V_o-Messungen erhalten. Außer für Argon (s.Springett et al. [3.7])ist es bisher nicht gelungen, eine Übereinstimmung zwischen diesen beiden Größen zu finden. Ein Grund für die beobachtete Abweichung des Transportwirkungsquerschnitts σ_c vom hard-core-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{hc} = 4\pi\tilde{a}^2$ kann in der Anisotropie im differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\varphi, \theta)$ für die

Elektron-Molekülstreuung liegen. Eine bevorzugte Vorwärtsstreuung würde einen kleineren Impulsübertrag bewirken,und die Mittelung nach Gl.(3.35) ergäbe einen kleineren (effektiven) Wirkungsquerschnitt als im isotropen Fall, wo $\sigma_c = 2\pi\int\sigma(\varphi,\vartheta)(1-\cos\vartheta)d\vartheta = \sigma_{hc}$ gilt.

Um den Vergleich mit anderen Daten zu erleichtern, ist in Abb.44 das Produkt aus der Beweglichkeit μ und der Zahlendichte n als Funktion von n aufgetragen.

Bei den niedrigsten Dichten sind Daten von Huber [4.1] zum Vergleich eingetragen, um den Anschluß an unsere Messungen zu zeigen. Für die höchsten der untersuchten Isothermen ist $\mu n \simeq$ const. bis zur Dichte $\rho = 9\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ erfüllt. Stärkere Abweichungen ergeben sich für die Isothermen T = 310K und $T = T_c$, wobei sich ein Minimum an der kritischen Isochore herausbildet. Die Maxima der Isothermen verschieben sich mit ansteigender Temperatur zu niedrigeren Dichten hin. Diese Verschiebung ist konsistent mit einer Verschiebung des Minimums im Strukturfaktor $S(o) = n\,\chi_T k_B T$ (s.die thermophysikalischen Tabellen von Goodwin et al. [5.13]).

ß) $9\,\mathrm{mol\,l^{-1}} \leq \rho \leq 16\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$

Abb.38 zeigt für diesen Dichtebereich einen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Dichte der Form

$$\mu \cdot \rho^5 = \text{const.} \qquad (6.4)$$

Die Feldabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit weist darauf hin, daß die Elektronen in diesem Bereich bereits quasifreie Zustände besetzen.

Im Rahmen der Deformationspotentialtheorie leitete Shockley die Beweglichkeitsformel Gl.(3.42) ab, nach der $\mu \sim m^{*-5/2}$ gilt. Geht man zur Interpretation der vorliegenden Daten von der Anwendbarkeit

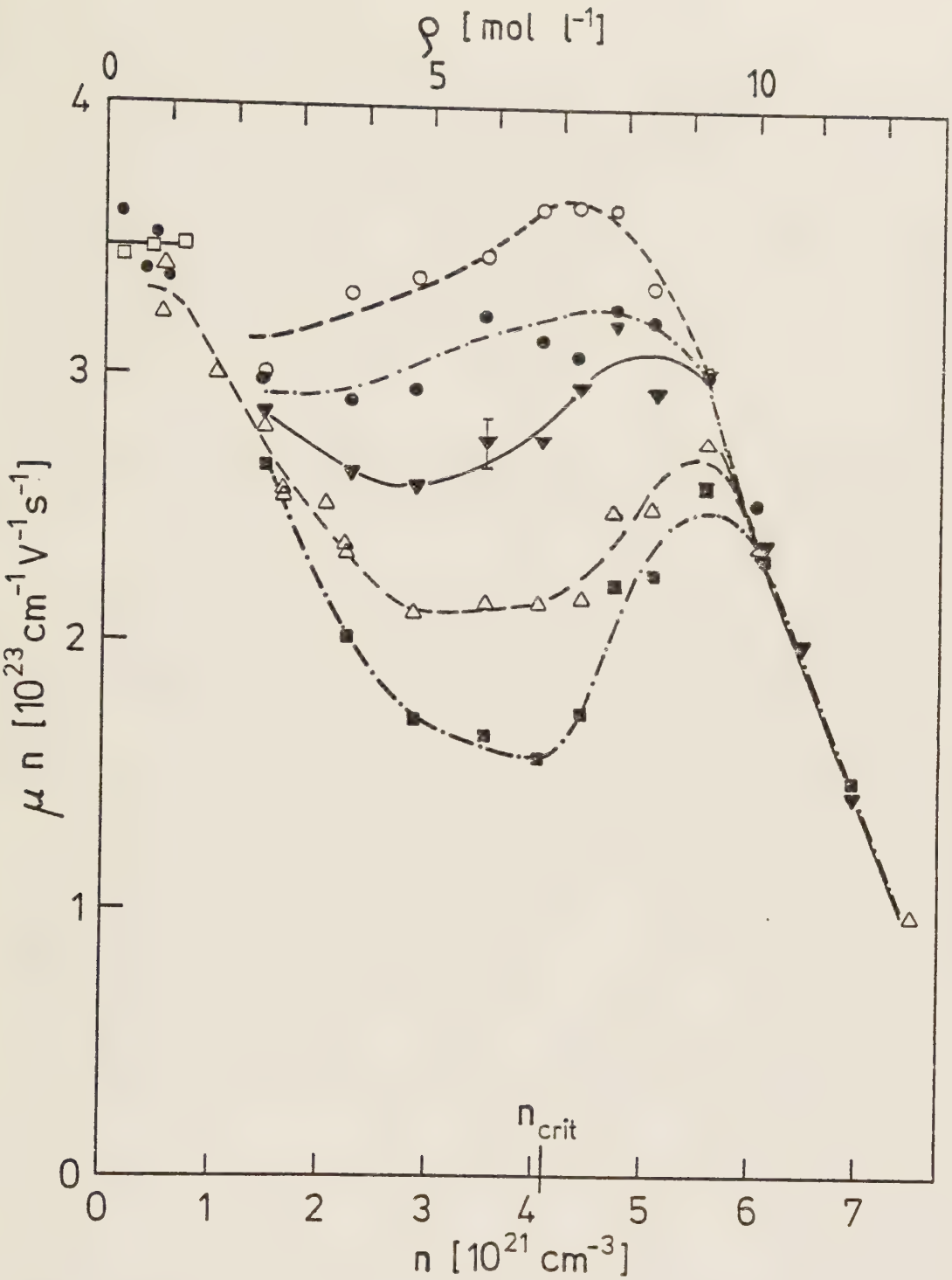


Abb. 44 - Das Produkt aus Elektronenbeweglichkeit μ und Zahlendichte n in fluidem Äthan als Funktion von n bei verschiedenen Temperaturen:
o - 340K, ● - 330K, ▼ -320K, △ -310K, ■ - 305,33K
□ - Werte von Huber [4.1] bei T = 295K.

des Bändermodells aus, dann ließe sich der empirische Zusammenhang (6.4) mit der Annahme erklären, daß die effektive Masse des Elektrons mit $m^* \sim \rho^2$ variiert. Für diese Hypothese kann gegenwärtig allerdings kein theoretisches Modell angegeben werden.

Messungen im fluiden Phasenbereich konnten nur bis zu einer Dichte von $\rho = 12{,}45 \text{ mol } l^{-1}$ durchgeführt werden, weil die Druckbelastbarkeit der Anordnung auf ca. 125 bar begrenzt war. Im untersuchten Bereich erwies sich die Beweglichkeit oberhalb von $10 \text{mol } l^{-1}$ als temperaturunabhängig. Dabei wurde die Temperatur wie im Bereich der kritischen Dichte um etwa $\Delta T/T = 10\%$ variiert.

Zur Erklärung wird angenommen, daß sich die verschiedenen Temperaturabhängigkeiten in diesem Bereich gerade kompensieren: der Beweglichkeitsabnahme mit $\mu \sim T^{-3/2}$ für quasifreie Elektronen steht ein Anwachsen von μ durch die zunehmende Besetzung von Zuständen oberhalb der Beweglichkeitskante entgegen. Nach Spear (s. Abb. 5) ist die Beweglichkeit in diesem Übergangsgebiet diffusionskontrolliert, wobei sich die thermische Aktivierung der Sprungfrequenz noch nicht bemerkbar macht. Auch die Beweglichkeitsgleichung für das kleine Polaron liefert im Grenzfall kleiner Kopplung einen negativen Temperaturkoeffizienten (Gl. 3.76), der mit zunehmender Kopplung anwächst, so daß ein Bereich mit temperaturunabhängigem Beweglichkeitsverlauf vorstellbar ist.

γ) $\rho \geq 16 \text{ mol } l^{-1}$

In diesem Dichtebereich liegen nur Messungen in der gesättigten Flüssigkeit vor. Die Beweglichkeit fällt in einem kleinen Dichteintervall über drei Größenordnungen ab. Der bestimmende Faktor in diesem Bereich scheint die Temperatur zu sein. Diese These wird durch den von W.F. Schmidt et al. [3.64] gefundenen Beweglichkeitsverlauf unterstützt, der einer thermischen Aktivierung mit einer Aktivierungsenergie von $E_A \simeq 0{,}1 \text{eV}$ entspricht.

6.1.3.2 Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldstärken

Für die gesättigte Flüssigkeit ist der Verlauf der Driftgeschwindigkeit bei hohen elektrischen Feldstärken (s.Abb.29) bereits dargestellt worden. Abb.45 und 46 zeigen Beispiele von Driftmessungen im Bereich des fluiden Zustands, anhand derer die beobachteten Tendenzen beschrieben und qualitativ interpretiert werden sollen[1].

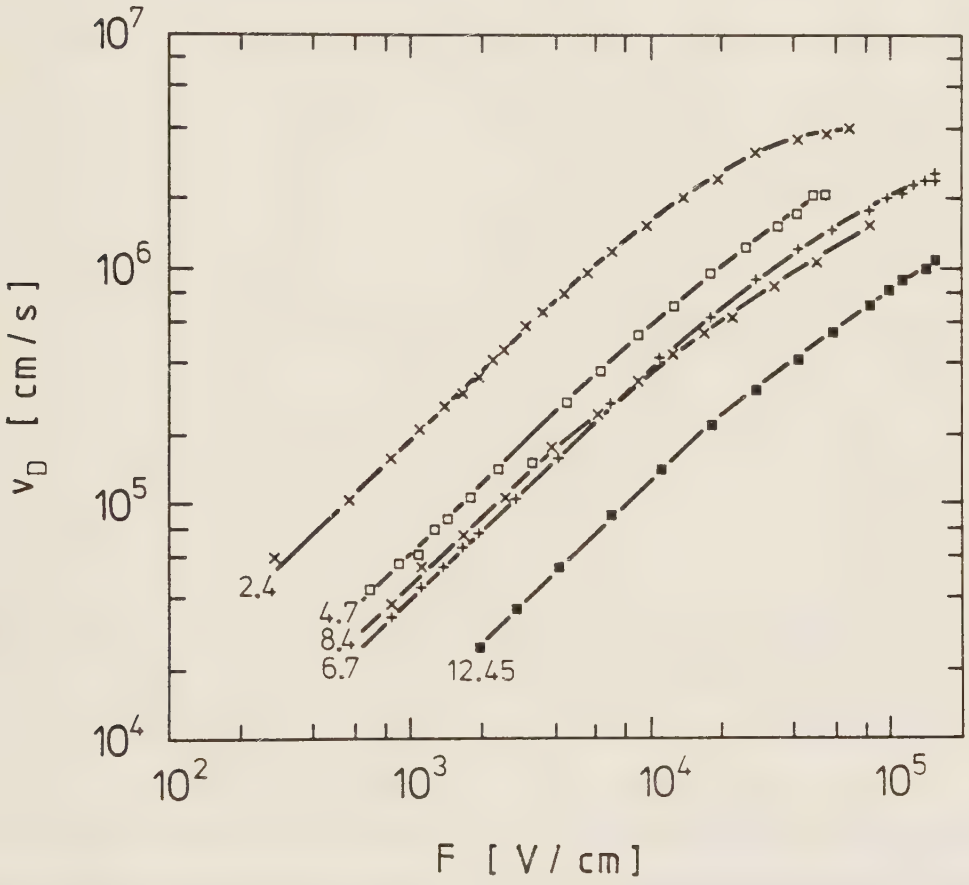


Abb.45 - Die Elektronendriftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke F bei $T = T_c$ und verschiedenen Dichten in $mol\,l^{-1}$

[1] Eine Zusammenstellung der Driftmessungen befindet sich im Anhang.

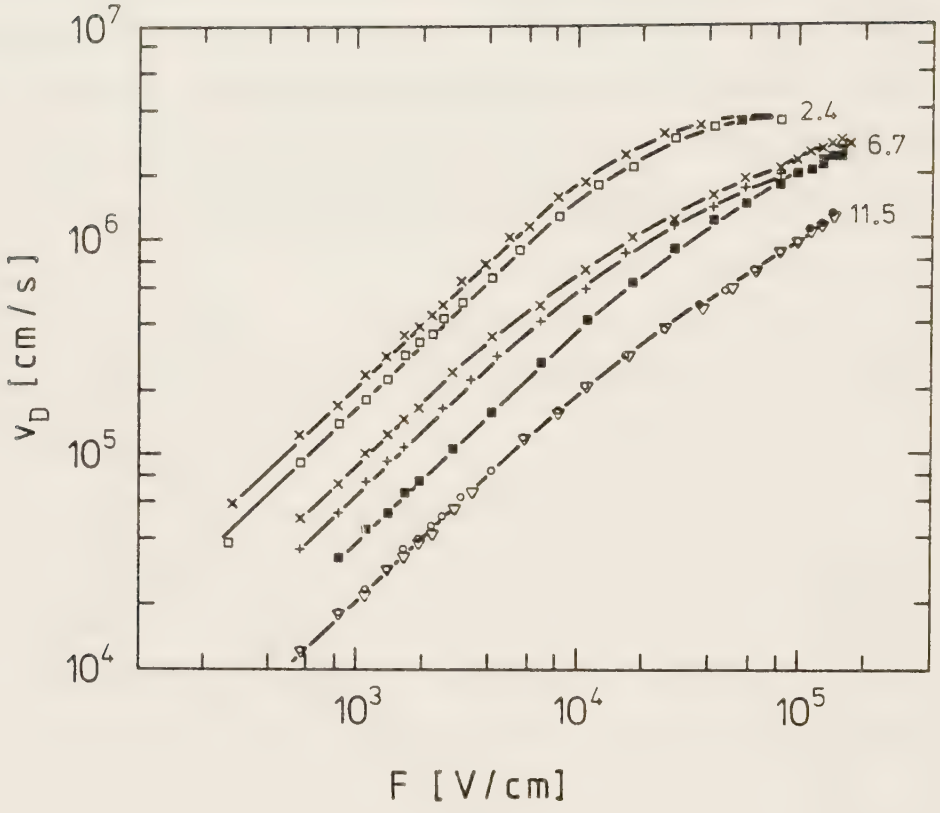


Abb.46 - Die Elektronendriftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke F bei drei verschiedenen Dichten (in mol l^{-1}) und verschiedenen Temperaturen: x - 340K; + , ▽ - 320K; ■ - 305,33K; o - 300K; □ - 290K

In Tab.10 sind die Parameter zur Beschreibung des Hochfeldverhaltens für die Messungen im fluiden Bereich zusammengestellt. Die Feldabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit im fluiden Äthan stimmt im Bereich höherer Dichten ($\rho \geq 10$ mol l^{-1}) mit dem $v_D(F)$-Verlauf in der gesättigten Flüssigkeit gleicher Dichte überein (vgl.Abb.29).

Von $\rho = 12,5$ mol l^{-1} bis $\rho = 10$ mol l^{-1} stellt sich ein zunehmend unterproportionaler Hochfeldverlauf $v_D(F)$ ein. Die Definition

Tabelle 10 - Hochfeldverhalten der Driftgeschwindigkeit
(*: gesättigte Flüssigkeit)

ρ [mol l^{-1}]	T [K]	$v_c/10^5$ [cm s^{-1}]	$F_c/10^3$ [V cm^{-1}]	γ ($n \sim F^{\gamma}$)
12,89	278*	1,25	13,2	0,8
12,45	290-310	1,8	14,0	0,8
11,68	290*	1,8	9,4	0,7
11,5	300-320	1,7	8,0	0,7
10,0	300-330	2,8	7,5	0,6
9,2	320	2,8	5,1	0,55
9,0	303,6*	2,2	5	0,6
8,35	320	4,9	7,7	0,5
7,8	320	4,8	7	0,5
6,8	305,33*	7,2	18	0,5 (weiter Übergangsbereich)
7,2	320	6,5	10	0,5
6,7	320	7,6	11,8	0,5
4,7	320	11	12,5	0,5
2,4	320	19	8,5	0,5

der kritischen v_D- und F-Werte ist in diesem Bereich nicht eindeutig, da für $v_D \sim F^{\gamma}$ mit $1/2 < \gamma < 1$ der Verlauf nach Shockley ($\gamma = 1/2$) noch nicht erreicht wird. Dieser Umstand läßt sich damit erklären, daß es sich um Messungen im Übergangsgebiet zwischen den beiden angenommenen Transportmechanismen handelt, wo sich das antagonistische Hochfeldverhalten lokaler und quasifreier Zustände auswirkt. Die angeführten kritischen Werte von v_D und F wurden an der Stelle bestimmt, wo der Verlauf $v_D(F)$ von der linearen Abhängigkeit abzuweichen beginnt.

Die Messungen in der gesättigten Flüssigkeit zeigen mit abnehmender Dichte einen Anstieg von $v_c = 1,25 \cdot 10^5$ cm s^{-1} ($\rho = 12,9$ mol l^{-1}) auf $v_c = 7,2 \cdot 10^5$ cm s^{-1} ($\rho = \rho_c$). Diese Zunahme der kritischen Driftgeschwindigkeit mit abnehmender Dichte spiegelt sich auch in den Daten für die fluide Phase wieder, wo sie (auf der Isotherme T = 320K) von $v_c = 1,8 \cdot 10^5$ cm s^{-1} bei $\rho = 12,45$ mol l^{-1} kontinuierlich auf $v_c = 1,9 \cdot 10^6$ cm s^{-1} bei $\rho = 2,4$ mol l^{-1} anwächst.

Bei der letztgenannten Dichte erreicht die Driftgeschwindigkeit einen Sättigungswert bei $v_s = 4 \cdot 10^6$ cm s^{-1}. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit Messungen in gasförmigem Äthan bei 100 Torr (McCorkle et al. [6.10]).

Im Dichtebereich $\rho \leq 8,5$ mol l^{-1} läßt sich ein Hochfeldverlauf von $v \sim F^{1/2}$ beobachten, der mit Shockleys Theorie heißer Elektronen vereinbar ist.

Bemerkenswert ist die Überschneidung der $v_D(F)$-Kurven für $T = T_c$ und T = 303,6K in der gesättigten Flüssigkeit. Sie wird ebenfalls in der fluiden Phase auf der Isotherme $T = T_c$ für die Kurve mit $\rho = \rho_c$ und $\rho = \rho_{max} = 8,4$ mol l^{-1} beobachtet. Dieses Phänomen fanden Jahnke et al. [3.30] bereits in Argon. Eine Erklärung ist im fluktuationsbedingten Maximum des Strukturfaktors S(o) am kritischen Punkt zu sehen. Der damit verbundene höhere Energieverlust im Stoß verzögert das Aufheizen des Elektronenensembles zu höheren Feldstärken hin.

Der Einfluß der Temperatur auf den Hochfeldverlauf der Driftgeschwindigkeit läßt sich anhand von Abb. 46 erläutern. Außerhalb des Dichtebereichs um ρ_c hat die Temperatur (innerhalb des untersuchten Bereichs) einen vernachlässigbaren Einfluß auf den Verlauf von $v_D(F)$. Im Bereich $\rho \simeq \rho_c$ ergeben sich die Unterschiede im Hochfeldverhalten aus den bereits diskutierten Temperatureffekten auf die Nullfeldbeweglichkeit. Bei hohen Feldern konvergieren die $v_D(F)$-Kurven gegen denselben Verlauf.

Eine Erklärung dafür liegt darin, daß die überthermischen Elektronen mit einem Wellenvektor $\vec{k} > 0$ mit wachsender Energie immer weniger von den Variationen in $S(\vec{k} \rightarrow 0)$ betroffen werden. Bei Elektronentemperaturen von $T_e \gg T_G$ werden Unterschiede in der "Gittertemperatur" T_G schließlich vernachlässigbar.

Eine erste intuitive Erklärung für den starken Anstieg der kritischen Driftgeschwindigkeit beim Übergang von der dichten Flüssigkeit zum Gas kann damit gegeben werden, daß der relative Energieverlust $\tilde{f} = \Delta\epsilon/\epsilon$ bei der Streuung des Elektrons mit einem freien Molekül (im Gas) größer ist als mit einem Molekül in der kondensierten Phase. Im zweiten Fall ist die Anregung von Rotationsschwingungen durch die Wechselwirkung benachbarter Moleküle behindert. Dadurch werden im Stoß kleinere Energiequanten übertragen, und $\tilde{f}$ wird reduziert.

Aus der Übertragung der Cohen-Lekner-Theorie auf molekulare Flüssigkeiten wurde in Abschnitt (3.2.3) mit den Gleichungen (3.65) und (3.66) eine Beziehung zwischen der kritischen Driftgeschwindigkeit v_c und $\tilde{f}$ abgeleitet. Ein Vergleich zwischen flüssigem Methan, gemessen von Bakale und W.F.Schmidt [2.22], und Äthan soll auf dieser Grundlage durchgeführt werden:

	T [K]	v_c [$cm\,s^{-1}$]	μ [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$]	χ_T [$cm\,s^2\,g^{-1}$]	$\tilde{f}$
Methan	111	$6 \cdot 10^5$	400	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Äthan	290	$2 \cdot 10^5$	20	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Der $\tilde{f}$-Wert ist für Äthan viermal so groß wie für Methan. Dieses Verhältnis entspricht der Vorstellung, daß das Äthanmolekül durch die größere Zahl von Freiheitsgraden zu einer höheren (inelastischen) Energieaufnahme fähig ist als das sphärische Methanmolekül.

Im folgenden soll der Einfluß des Verlaufs des Stoßquerschnitts $\sigma(\epsilon)$ bzw. $\sigma(v)$ auf die Feldabhängigkeit von v_D diskutiert werden,

wobei zur Vereinfachung $\tilde{f}(\epsilon) = \text{const}$ angenommen wird. Die Beweglichkeit ist nach Gl.(3.32) durch $\mu = \frac{e}{m}\langle\tau\rangle$ gegeben. Setzt man die Stoßfrequenz $\nu_m = \frac{1}{\tau}$ ein, so folgt die üblichere Darstellung (vgl. Gilardini [6.11], Gl.2.4.20):

$$\mu = \frac{e}{m} \cdot \left\langle \frac{1}{\nu_m} \right\rangle = \frac{e}{m} \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\nu_m(v)} f_o v^2 dv \qquad (6.5)$$

f_o ist das erste Glied in der Legendre-Entwicklung der (auf 1 normierten) Verteilungsfunktion. Für konstantes b in Gl.(3.64), d.h. bei konstantem relativen Energieverlust $\tilde{f}$, läßt sich f_o durch Gl.(3.63) angeben.

Es sollen zwei extreme Fälle, $\sigma(v) = \text{const}$ und $\sigma(v) \sim v^{-1}$, untersucht werden.

- Fall a): $\sigma(v) \equiv \frac{\nu_m}{v\,n} = \text{const.}$ (n ist eine Dichte der Streuzentren). Dann ist $\nu_m^{-1} \equiv \tau \sim v^{-1} \sim \epsilon^{-1/2}$. Unter der Annahme, daß f_o durch eine Maxwell-Verteilung mit der Elektronentemperatur T_e beschrieben werden kann, $f_o = e^{-\epsilon/k_B T_e}$, ist dieser Fall bereits in Abschnitt 3.2.1 gelöst worden. Das Resultat ist die Lorentz-Gleichung (3.41), die unter der Voraussetzung einer energieunabhängigen mittleren freien Weglänge abgeleitet wurde. Es folgt ein Abfall der Elektronenbeweglichkeit gemäß $\mu \sim T_e^{-1/2}$, sobald die Elektronen sich aufheizen. Nach der Analyse von Cohen und Lekner ist das der Fall, wenn in Gl.(3.64) b = 1 wird. Äquivalent ist das Resultat von Shockley für die kritische Driftgeschwindigkeit, $v_c \simeq 1{,}5c$.

- Fall b): $\sigma(v) \equiv \frac{\nu_m}{v \cdot n} \sim \frac{1}{v}$.

Daraus folgt $\nu_m = \text{const}$, und $\frac{1}{\nu_m}$ in Gl.(6.5) kann vor das Integral gezogen werden. Für eine beliebige (normierte) Verteilungsfunktion f_o, insbesondere auch für ein aufgeheiztes Elektronenensemble, erhält man dann $\mu = \text{const}$ bzw. $v_D \sim F$.

Die Annahme a) ($\sigma(v)$ = const) liegt der Streuung des Elektrons an akustischen Phononen zugrunde (Shockleys Theorie heißer Elektronen). Auch für die Streuung an einem effektiven atomaren Potential der Form, wie es Lekner für flüssiges Argon ableitet, führt auf $\sigma(v) \simeq$ const (s. Abb. 7). Vernachlässigt man den Einfluß des Strukturfaktors in $\sigma_c \equiv \equiv \sigma_{c1} = \sigma_{c2} S(k)$ (vgl. Gl. 3.44a, b), dann gilt auch für den Transportwirkungsquerschnitt $\sigma_c \simeq$ const. In der Tat ergeben die numerischen Berechnungen Lekners [1.11] nahezu konstante Werte für die mittlere freie Weglänge $\Lambda_1 \sim \sigma_c^{-1}$.

Die Annahme b), $\sigma(v) \sim v^{-1}$, kann annähernd in einem Bereich erfüllt sein, wo der Transportwirkungsquerschnitt sich zum Ramsauer-Townsend-Minimum hin absenkt. In Abb. 47 und 48 sind die Ergebnisse von Schwarmexperimenten in gasförmigem Äthan (Duncan und Walker [6.12]) wiedergegeben. Der Wirkungsquerschnitt verläuft im Bereich 30...50meV umgekehrt proportional zu v ($\sigma \sim \varepsilon^{-1/2}$). Obwohl die Elektronenenergie damit bereits überthermisch wird, wäre nach den obigen Ausführungen dennoch eine feldproportionale Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit zu erwarten.

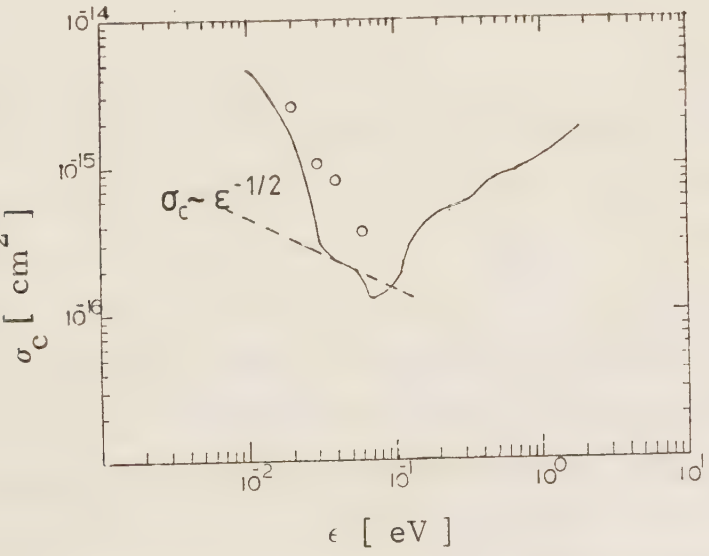


Abb. 47 - Transportwirkungsquerschnitt in Äthan als Funktion der Elektronenenergie (entnommen aus Duncan, Walker [6.12]
o - Daten von Bowman und Gordon [6.13])

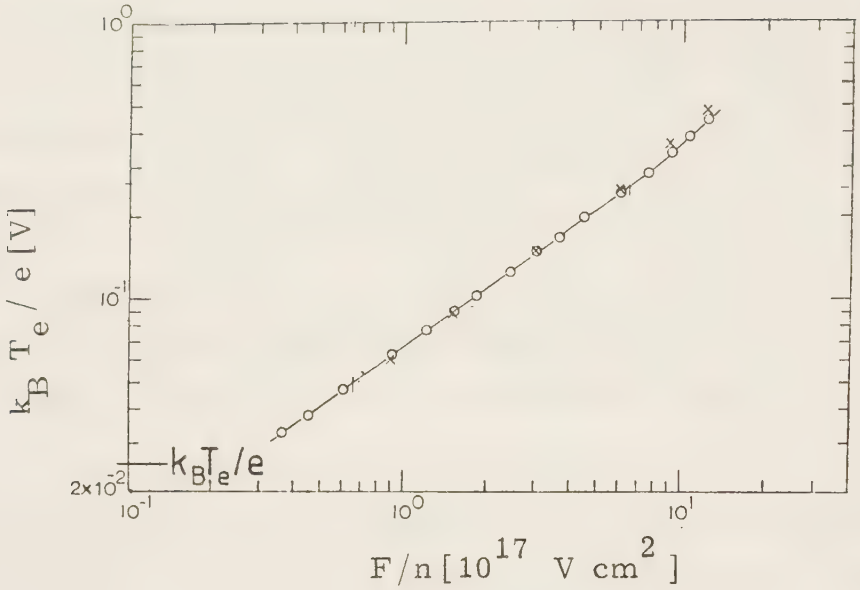


Abb.48 - $k_B T_e/e$ als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n (aus [6.12], (T_e - Elektronentemperatur)

Zur Auswertung unserer Ergebnisse ist in Abb.49 v_D als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n aufgetragen, aus der sich mit Hilfe von Abb.48 die mittlere Energie der Elektronen ermitteln läßt. Für $\rho = 2,4$ mol/l wurde $F_c/n = 6,5 \cdot 10^{-18}$ V cm^2 gefunden, was einer Elektronenenergie von $k_B T_e \simeq 50$meV entspricht.

Die Driftgeschwindigkeit ist nach dieser Analyse trotz überthermischer Elektronenenergien noch feldproportional, weil der spezifische Verlauf des Wirkungsquerschnitts das Aufheizen der driftenden Elektronen kompensiert. Die beobachtete Abnahme der F_c/n-Werte mit steigender Dichte deutet darauf hin, daß die $\sigma_c \sim v^{-1}$-Abhängigkeit bereits bei niedrigeren Elektronenenergien endet. Das kann auf einer allmählichen Anhebung des Wirkungsquerschnitts in Richtung auf einen nahezu konstanten Verlauf in der flüssigen Phase beruhen (vgl. σ_c in Argon, Abb.7). Eine abweichende Deutung geben Christophorou et al. [3.43] damit, daß sich das Ramsauer-Townsend-Minimum mit zunehmender Gasdichte zu niedrigeren Energiewerten hin verschiebt.

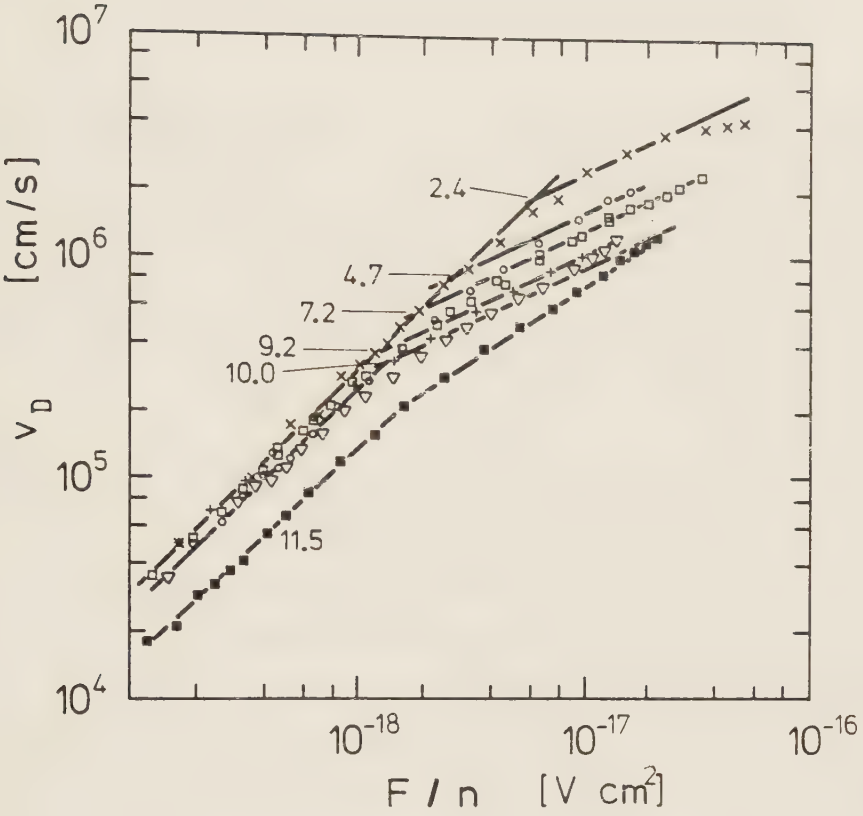


Abb.49 - Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n bei verschiedenen Dichten in mol/l. (T = 320K)

Resonanzeinfang von Driftelektronen

Abschließend soll eine Analyse der Dichteabhängigkeit des Verlaufs $v_D(F)$ durchgeführt werden, die die Untersuchungen Hubers [4.1]

in gasförmigem Äthan ($\rho \leq 1{,}8$ mol l^{-1}) zu höheren Dichten hin fortsetzen.

Huber fand eine Abnahme der Driftgeschwindigkeit, dargestellt als Funktion der reduzierten Feldstärke, $v_D = v_D(F/n)$, mit zunehmender Dichte. Dieser Effekt erstreckt sich über einen bestimmten Bereich von F/n- bzw. Elektronenenergiewerten. Zur Interpretation wird eine transiente Anlagerung des Elektrons an das gestoßene Äthanmolekül angenommen.

Ausgangspunkt der Analyse ist die von Frommhold abgeleitete Gleichung (3.71). Die Bildung negativer Ionen erfolgt als 3-Teilchen-Stoß (s.Palkina [6.14]), so daß die Anlagerungsfrequenz mit der Gasdichte n zunimmt: $\nu = \nu_1 n$. Huber vergleicht die im dichten Gas gemessenen Driftgeschwindigkeiten mit den Daten $v_D(n_o)$ bei geringer Dichte ($n_o = 1{,}5 \cdot 10^{-19}$ cm^{-3} oder $p_o = 455$ Torr), wo das Auftreten anlagernder Stöße vernachlässigbar ist. Es gilt dann mit $q = v_D / v_D(n_o)$:

$$q^{-1} = 1 + \nu_1 \tau \cdot n \qquad (6.6)$$

Die Auftragung von q als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n bei T_c ist in Abb.50 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit Hubers Daten zeigt sich bei allen Dichten ein resonanzartiges Minimum in q bei $F/n = 7 \cdot 10^{-18}$ V cm^2. Dieses Verhältnis beruht auf der Energieabhängigkeit der Größe $\nu_1 \tau$ in Gl.(6.6). $\nu_1 \tau(\epsilon)$ erhält man, wenn q^{-1} bei verschiedenen F/n-Werten als Funktion der Dichte dargestellt wird (s.Abb.51).

Die F/n-Werte lassen sich mit den Townsend-Faktoren von Cottrell und Walker (zitiert in [4.1]) in Elektronenenergien umrechnen. Die aus der Darstellung in Abb.51 ersichtlichen $\nu_1 \tau$ -Werte sind in Abb.52 als Funktion von F/n wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Ergebnisse Hubers eingetragen. In Übereinstimmung damit finden wir

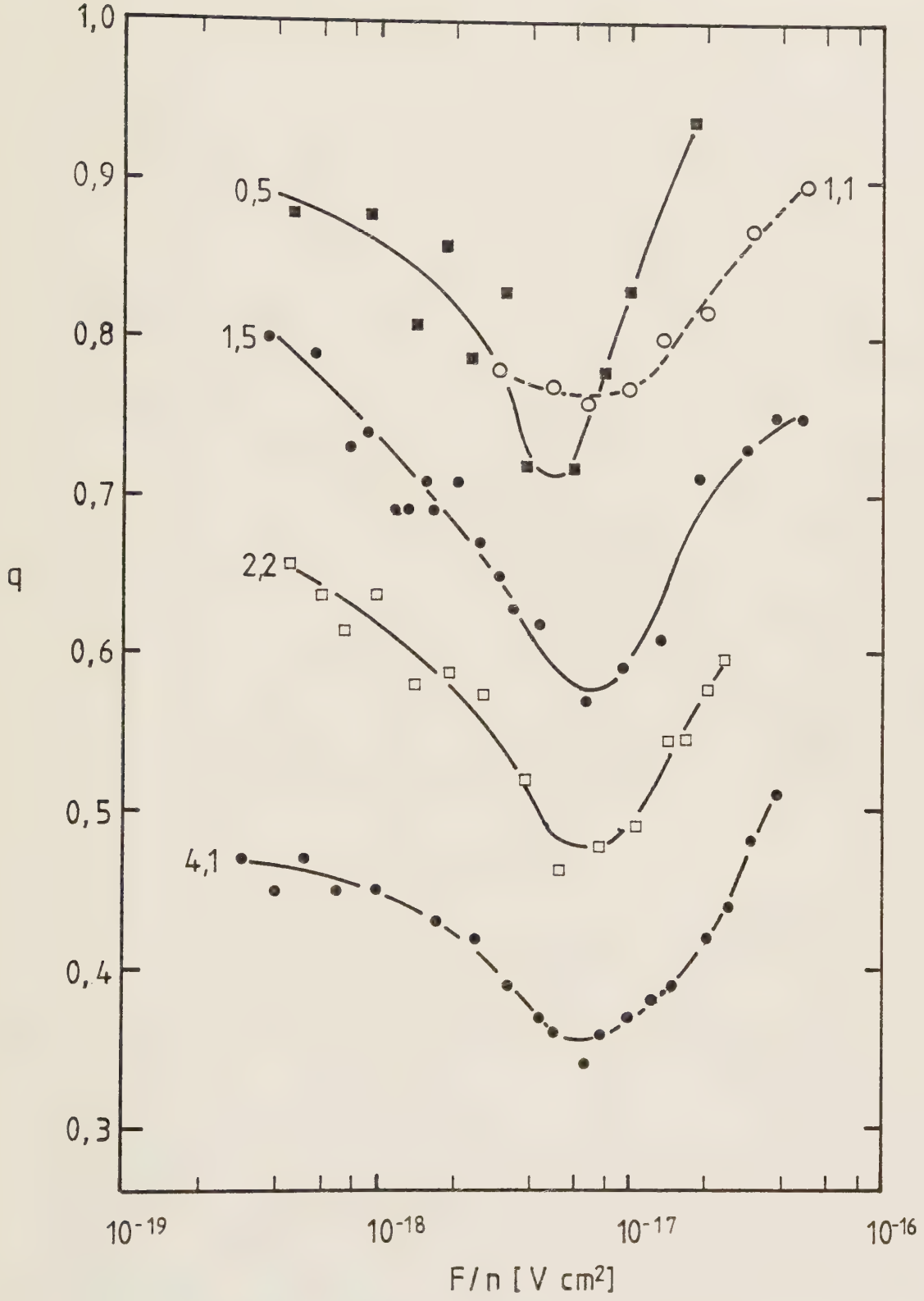


Abb. 50 - Reduzierte Driftgeschwindigkeit $q \equiv v_D/v_D(n_o)$ als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n bei verschiedenen Dichten in $10^{21} cm^{-3}$ bei T = 305,33 K, o - Daten von Huber [4.1] bei T = 295 K

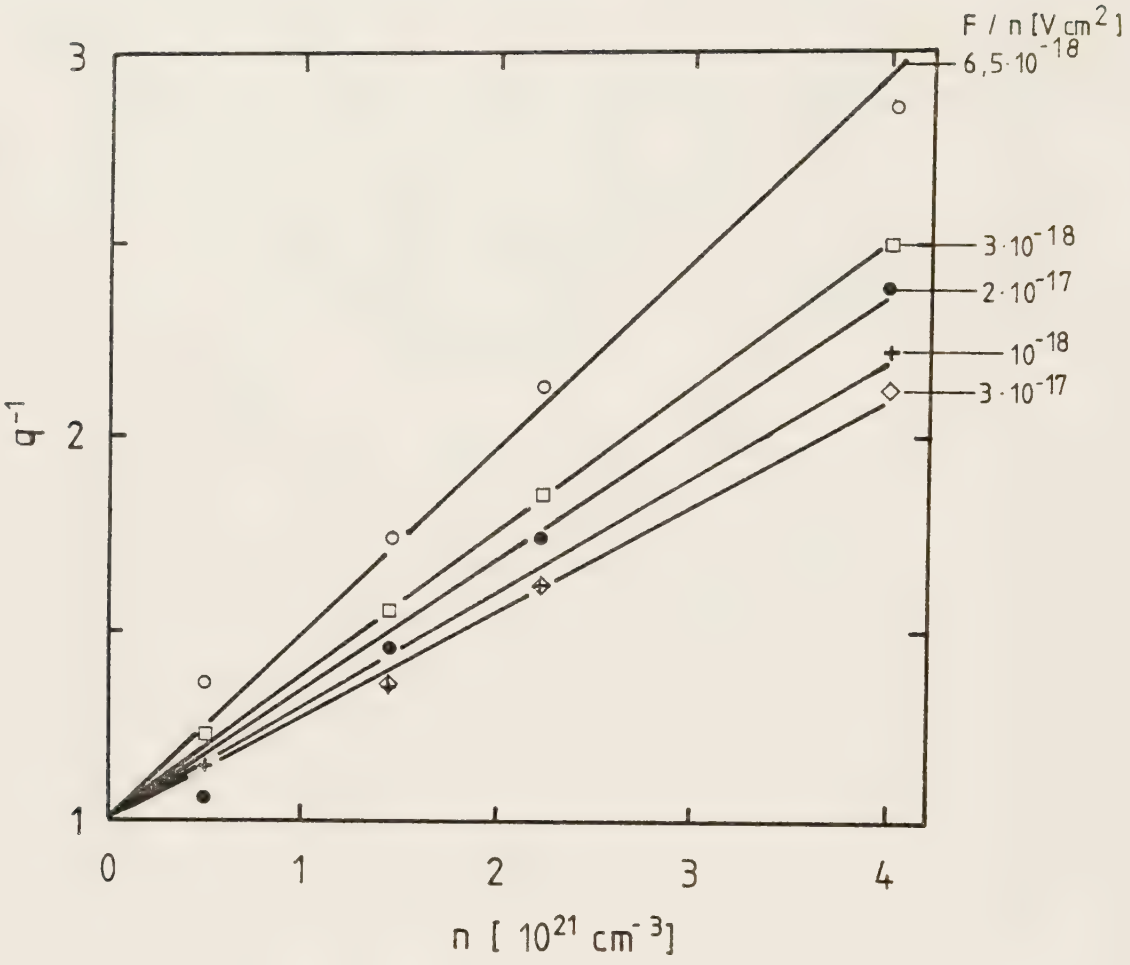


Abb.51 - $q^{-1} \equiv v_D(n_o)/v_D(n)$ als Funktion der Dichte bei verschiedenen F/n-Werten in V cm^2.

ein Maximum von $\nu_1\tau$ bei $F/n = 6...7\cdot10^{-18}$ V cm^2, entsprechend einer Energie von $3/2\ k_B T_e = 80$meV. Allerdings führen unsere Daten auf ein flacheres relatives Maximum der Resonanzkurve. Ein Grund dafür liegt möglicherweise darin, daß die aus Abb.51 abgenommenen $\nu_1\tau$-Werte von den Driftdaten bei hohen Dichten bestimmt werden, wo der lineare Zusammenhang nach Gl.(6.6) nicht mehr gültig sein muß.

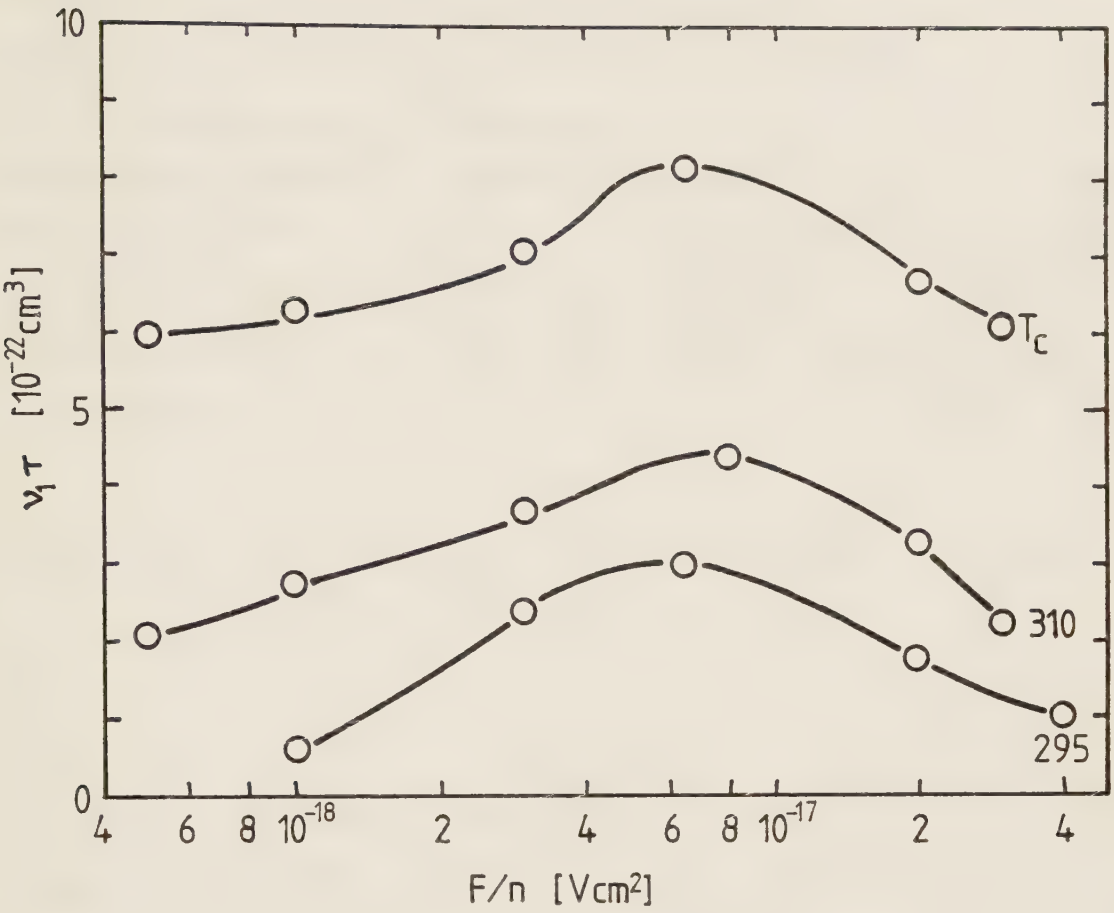


Abb.52 - Anlagerungswahrscheinlichkeit $\nu_1\tau$ als Funktion der reduzierten Feldstärke F/n bei verschiedenen Temperaturen in K. Werte bei T = 295K von Huber [4.1].

Auch für T = 310K wurden die Driftdaten im Rahmen dieses Modells ausgewertet. Ein Vergleich (s.Abb.52) zeigt eine bessere Übereinstimmung mit Hubers Daten. Die um den Faktor 3 höheren $\nu_1\tau$-Werte bei $T = T_c$ stehen möglicherweise im Zusammenhang mit zunehmender Clusterbildung bei Annäherung an den kritischen Punkt. Daß gleichwohl ein Resonanzeinfang durch einzelne Moleküle bis hin zur kritischen Dichte erfolgt, wird durch die Driftdaten in Abb.50 nahegelegt.

Als Anlagerungsmechanismus schlägt Huber die Anregung der Rotation der Methylgruppen um die C-C-Achse vor, die bei einer Energie von 119meV erfolgt. Im Verlauf dieser Anregung besetzt das stoßende Elektron autoionisierende Zustände des Moleküls. Die Dauer der Anlagerung schätzt Huber aus der Breite der Resonanz ($\Delta\epsilon \simeq 40$meV) auf $\tau \geq \hbar / \Delta\epsilon \simeq 10^{-14}$s ab. Für den Wirkungsquerschnitt folgt dann (mit der Zahlendichte n, der Anlagerungsfrequenz ν und der Elektronengeschwindigkeit v):

$$\sigma = \frac{\nu}{nv} = \frac{\nu_1 \tau}{\tau v} \leq \frac{8,2 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{cm}^3}{10^{-14}\,\mathrm{s} \cdot 1,7 \cdot 10^{7}\,\mathrm{cm\,s}^{-1}} = 4,8 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{cm}^2$$

6.1.4 Schlußbemerkung zu den Messungen in Äthan

Das komplexe Bild, zu dem die Ergebnisse der Driftmessungen im Äthan führen, enthält in seinen Grenzfällen alle Merkmale, die auf einen Transportmechanismus über quasifreie bzw. lokalisierte Exzeßelektronenzustände schließen lassen.

Für eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur dieses Mediums unter den verschiedenen thermodynamischen Bedingungen wäre der Einsatz zusätzlicher experimenteller Untersuchungsmethoden unerläßlich. Äthan allerdings ist wegen zu erwartender Schwierigkeiten bei der Reinigung und Handhabung eine wenig geeignete Substanz, um daran erstmals neuartige experimentelle Möglichkeiten zu demonstrieren. Der beobachtete Wandel in den Transporteigenschaften legt andererseits die Vermutung nahe, daß das elektronische Energiespektrum über den in großem Maße variierbaren Dichtebereich qualitativen Veränderungen unterworfen ist. Besonders interessant wären in diesem Zusammenhang Untersuchungen zur Dichteabhängigkeit der effektiven Masse des Elektrons im Leitungsband, die mög-

licherweise zur Aufklärung des im mittleren Dichtebereich gefundenen Beweglichkeitsverlaufs $\mu \sim \rho^{-5}$ beitragen könnte.

Neben den vorliegenden Ergebnissen aus V_o- und Beweglichkeitsmessungen wären Untersuchungen des Hall-Effekts in der Flüssigkeit denkbar, aus denen sich die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger bestimmen ließe. Ein solches Experiment ist bereits von Davis et al. [3.52] vorgeschlagen worden; ein erfolgreicher Versuch ist jedoch nicht bekannt.

6.2 Leitfähigkeitsmessungen an Exzeßladungsträgern in flüssigem Tetramethylsilan (TMS)

Mit zwei verschiedenen experimentellen Methoden wurden Exzeßladungsträger in flüssigem Tetramethylsilan untersucht. Nach den beschriebenen Verfahren wurden zum einen Driftmessungen an Elektronen in den Bereich höchster Feldstärken ausgedehnt. Im zweiten Experiment wurde die optische Eigenabsorption der Flüssigkeit angeregt und die photoinduzierte Leitfähigkeit nachgewiesen.

6.2.1 Driftmessungen an Exzeßelektronen in TMS

Nach derselben Methode wie für die Untersuchungsn am Äthan wurden Driftmessungen an Exzeßelektronen in flüssigem Tetramethylsilan bei Zimmertemperatur (T = 295K) durchgeführt.

Es wurde die beschriebene 50 Ohm-Meßzelle mit eingebauter Schutzringelektrode verwendet. Obwohl die Elektronenbeweglichkeit in TMS mit $\mu = 90 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ (W.F.Schmidt, A.O.Allen [2.21]) vergleichsweise hoch ist, wurde ein kleiner Elektrodenabstand (a = 0,48mm) gewählt, um bei begrenzter Spannungsbelastbarkeit der Meßzelle (V = 10kV, s.Abschnitt 5.2.3.1) die erforderlichen hohen Feldstärken zu realisieren.

Es wurden Leitfähigkeitsimpulse mit Driftzeiten bis hinunter zu 6ns aufgenommen. Ihre Auswertung erfolgte nach dem in Abschnitt 5.2.3.2 beschriebenen Verfahren. Zur Rekonstruktion des beobachteten Driftsignals wurde die Ionisationspulsfunktion p(t) aus Abb.20b eingesetzt. Die Driftfunktion $i_\delta(t)$ in Gl.(5.5) wurde um einen Term zur Berücksichtigung der Ströme im inhomogenen Randfeld erweitert. Näherungsweise wurde

$$i_\delta(t, t_D) = 0,93 \cdot i_o(1-t/t_D) + 0,07 \cdot i_o(1-t/(3\,t_D)) \qquad (6.7)$$

gesetzt. p(t) und $i_\delta(t, t_D)$ sind in Abb. 53a wiedergegeben, Abb. 53b zeigt die durch die Faltung (nach Gl. 5.5) erzielte Übereinstimmung mit dem gemessenen Driftsignal, woraus sich die gesuchte Driftzeit t_D ergibt.

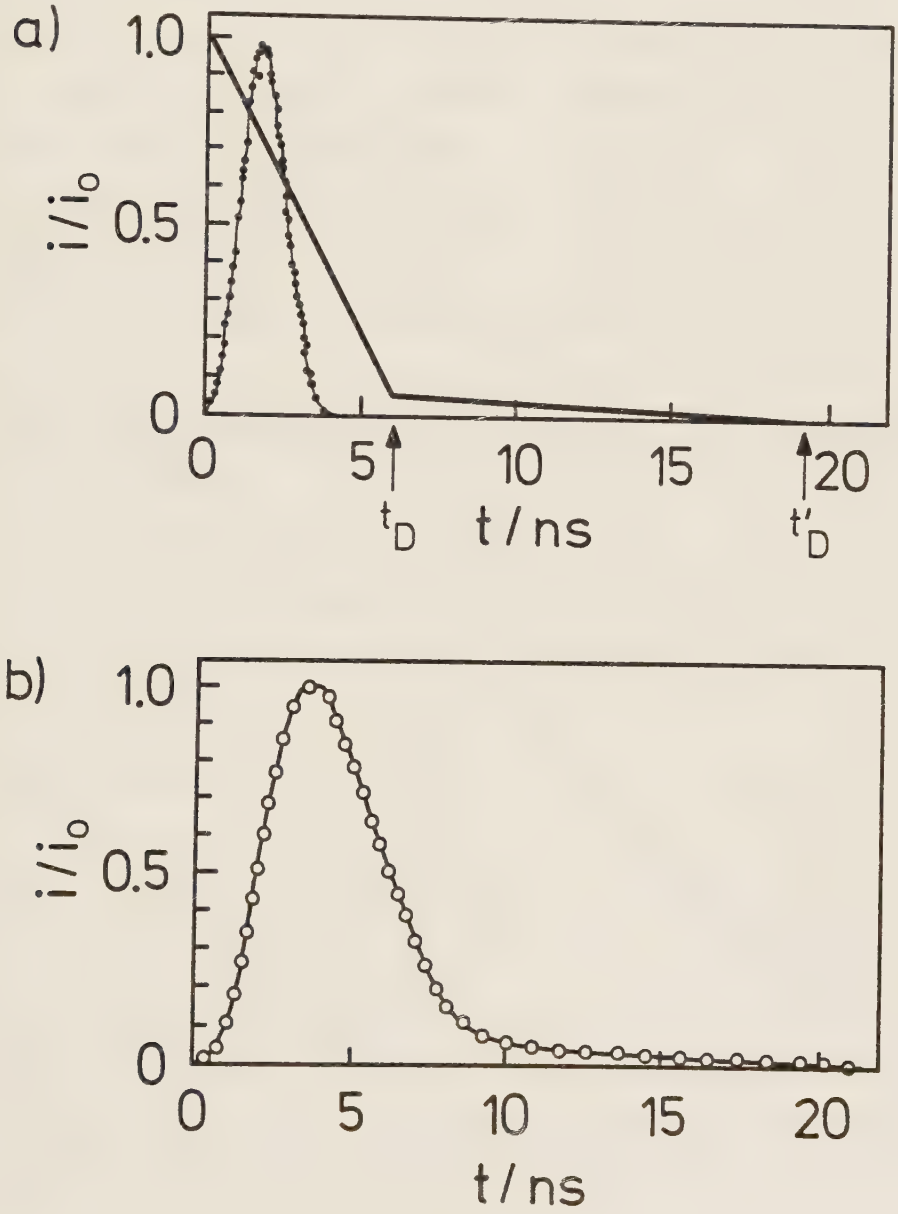


Abb. 53 - a) Ionisationspulsfunktion p(t) und erweiterte Driftfunktion $i_\delta(t, t_D)$. t_D - Driftzeit im homogenen Feldbereich, t'_D effektive Driftzeit für die Elektronen im inhomogenen Randfeld (hier $t'_D = 3t_D$)
b) Gemessenes (offene Punkte) und rekonstruiertes (durchgezogene Linie) Driftsignal

Wie aus Abb.55 hervorgeht, schließt sich in der Darstellung $v_D(F)$ an den feldproportionalen Bereich in Übereinstimmung mit Shockleys Theorie für heiße Elektronen ein $v_D \sim F^{1/2}$-Verlauf an. Im Unterschied zu Sowada, Bakale, Schmidt [6.15, 2.24] finden wir für die kritische Driftgeschwindigkeit $v_c = 4,4 \cdot 10^6$ cm s^{-1} (statt $2 \cdot 10^6$ cm s^{-1}). (Würden unsere Daten durch Korrektur des Elektrodenabstands auf $\mu = 100 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, wie von SBS gemessen, normiert, ergäbe sich $v_c = 4 \cdot 10^6$ cm s^{-1}). Sowada [2.24, S.76] berechnet den relativen Energieverlust zu $f = 2,7 \cdot 10^{-3}$. Mit Gl.(3.66) würde dann mit unserem Ergebnis für v_c ein Wert von $f = 1,3 \cdot 10^{-2}$ folgen. Ein Vergleich mit Methan und Äthan (s.S. 148) deutet auf die hohe Energieaufnahmefähigkeit des komplizierteren TMS-Moleküls hin.

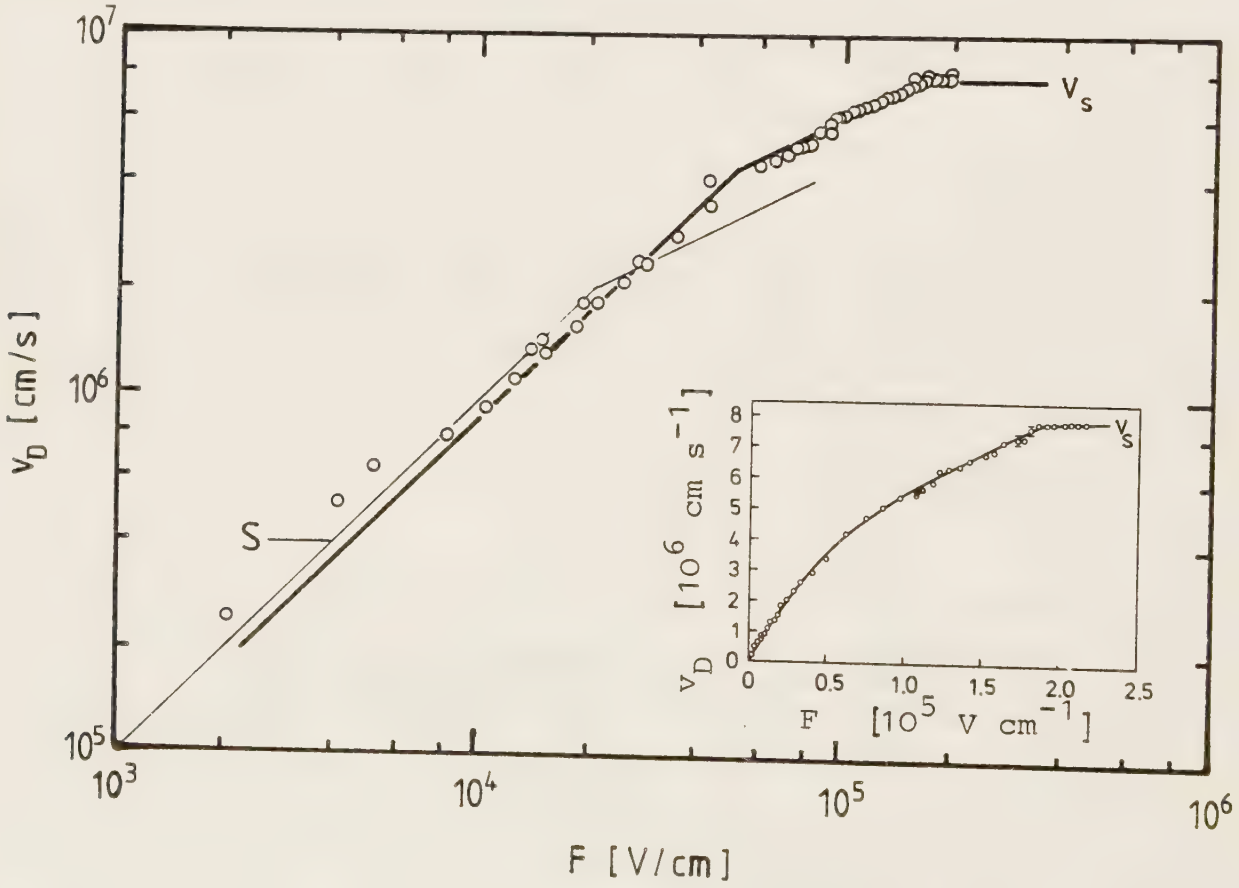


Abb.55 - Elektronendriftgeschwindigkeit v_D in flüssigem Tetramethylsilan als Funktion der Feldstärke (T = 296K)
o - eigene Daten, S - Sowada et al.[6.15, 2.24] (Einschub in linearer Darstellung)

Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke wurde oberhalb von $F = 1{,}8 \cdot 10^5 V\ cm^{-1}$ die Sättigung der Driftgeschwindigkeit bei einem Wert von $v_s = 7{,}8 \cdot 10^6 cm\ s^{-1}$ beobachtet. Zur Verdeutlichung enthält Abb.55 eine lineare $v_D(F)$-Darstellung der Daten.

Zur Erklärung der beobachteten Sättigung liegt der Vergleich mit den bereits erwähnten Ergebnissen in kristallinem Germanium und Silizium (Ryder und Shockley [3.48]) und in amorphem Silizium (Hughes [3.50]) nahe (s.Abschnitt 3.2.4). Die Sättigung der Driftgeschwindigkeit bei hohen Feldstärken wurde auch in festen und flüssigen Edelgasen gefunden (Spear et al.[1.10, 6.16]). Für molekulare Flüssigkeiten gelang der Nachweis einer Sättigung erstmals mit den vorliegenden Messungen. Mögliche Probleme sind darin zu sehen, daß hier wegen der überwiegend inelastischen Energieverluste bei der Elektronenstreuung wesentlich höhere äußere Felder erzeugt werden müssen, um die Elektronen auf ausreichend hohe Energien aufzuheizen. Solche Feldstärken liegen erfahrungsgemäß nahe an der Grenze des dielektrischen Durchschlags in der Flüssigkeit, was besondere experimentelle Maßnahmen erforderlich macht (s.S.84).

Interpretieren läßt sich die beobachtete Sättigung der Driftgeschwindigkeit durch das Einsetzen der Emission optischer Phononen (s.Abschnitt 3.2.3). Als solche lassen sich in molekularen Flüssigkeiten intramolekulare Anregungen auffassen, durch die das Elektron seine Gesamtenergie in einem Stoß abgeben kann. Die Übernahme von Shockleys Theorie heißer Elektronen erlaubt eine Auswertung der Sättigungsgeschwindigkeit nach Gl.(3.62). Man erhält für die Energie der emittierten optischen Phononen

$$\epsilon_{op} = \frac{3\pi}{8} m^* v_s^2 = 0{,}041 eV$$

Dabei wurde für die effektive Masse m^* die Masse des freien Elektrons m_e eingesetzt.

Der gefundene Wert für ϵ_{op} soll mit molekülspektroskopischen Daten des Tetramethylsilans verglichen werden. Young et al. [6.17] sowie Rank et al. [6.18] untersuchten das Raman-Spektrum in der Gasphase und fanden folgende Energien, die sie den Deformationsschwingungen des Si-C_4-Skeletts zuschreiben:

$$0,025\text{eV}, \quad 0,03\text{eV}, \quad 0,074\text{eV}, \quad 0,086\text{eV}.$$

Eine genaue Bestimmung von ϵ_{op} und die mögliche Zuordnung zu den genannten Anregungsniveaus würde die Kenntnis der effektiven Elektronenmasse voraussetzen. Ihre Größe für flüssiges TMS ist nicht bekannt. Ein Vergleich mit Argon, wo $m^* = 0,43 m_e$ berechnet wurde (Baldini [6.19]), läßt es möglich erscheinen, daß auch in flüssigem TMS eine Relation $m^* < m_e$ besteht.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß Spear und LeComber [6.16] die Variation der effektiven Masse mit der Elektronenenergie annahmen, um die Sättigung der Driftgeschwindigkeit in den flüssigen Edelgasen Ar, Kr und Xe zu erklären.

6.2.2 Photoleitfähigkeitsmessungen in Tetramethylsilan

Zunächst werden Ergebnisse zur Strom-Spannungs-Charakteristik der Vakuum-UV-bestrahlten Flüssigkeit dargestellt und diskutiert. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der spektralen Abhängigkeit des Photostromes im untersuchten Wellenlängenbereich. Abschließend wird anhand verschiedener Untersuchungsergebnisse über Tetramethylsilan der Kenntnisstand über Exzeßelektronen in einer unpolaren molekularen Flüssigkeit zusammengefaßt.

6.2.2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Der Photostrom wurde unter den in Abschnitt 5.3 beschriebenen Bedingungen bei Wellenlängen von $\lambda = 110 \ldots 170\,\mathrm{nm}$ aufgenommen. Ein repräsentatives Primärspektrum $\tilde{i}_F(\lambda)$ zeigt Abb.56.

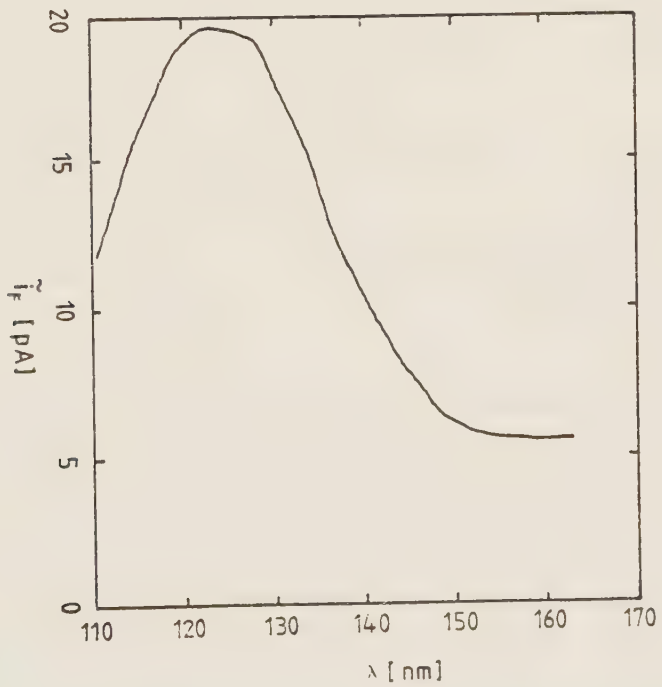


Abb.56 - Gemessener Photostrom als Funktion der Lichtwellenlänge (angelegte Spannung U = -1300V, unkorrigiertes Spektrum)

Im Maximum (bei λ = 122 nm) erreichte der Strom bei Bestrahlung etwa die vierfache Größe des Dunkelstromes, $\tilde{i}_{F\,max} \simeq 4\,\tilde{i}_D$.

Der auf die Photoionisation zurückzuführende Stromanteil $i_{F\,max} = \tilde{i}_{F\,max} - \tilde{i}_D$ wurde in Abhängigkeit von der angelegten Spannung untersucht. Dabei wurden die Daten mit dem jeweiligen Wert des Teilchenstromes im Speicherring (e^+, e^-) korrigiert, der nach einer Ringfüllung allmählich abfällt und ein Maß für die Intensität der Synchrotronstrahlung ist. Der Photostrom änderte sich proportional zur Lichtintensität.

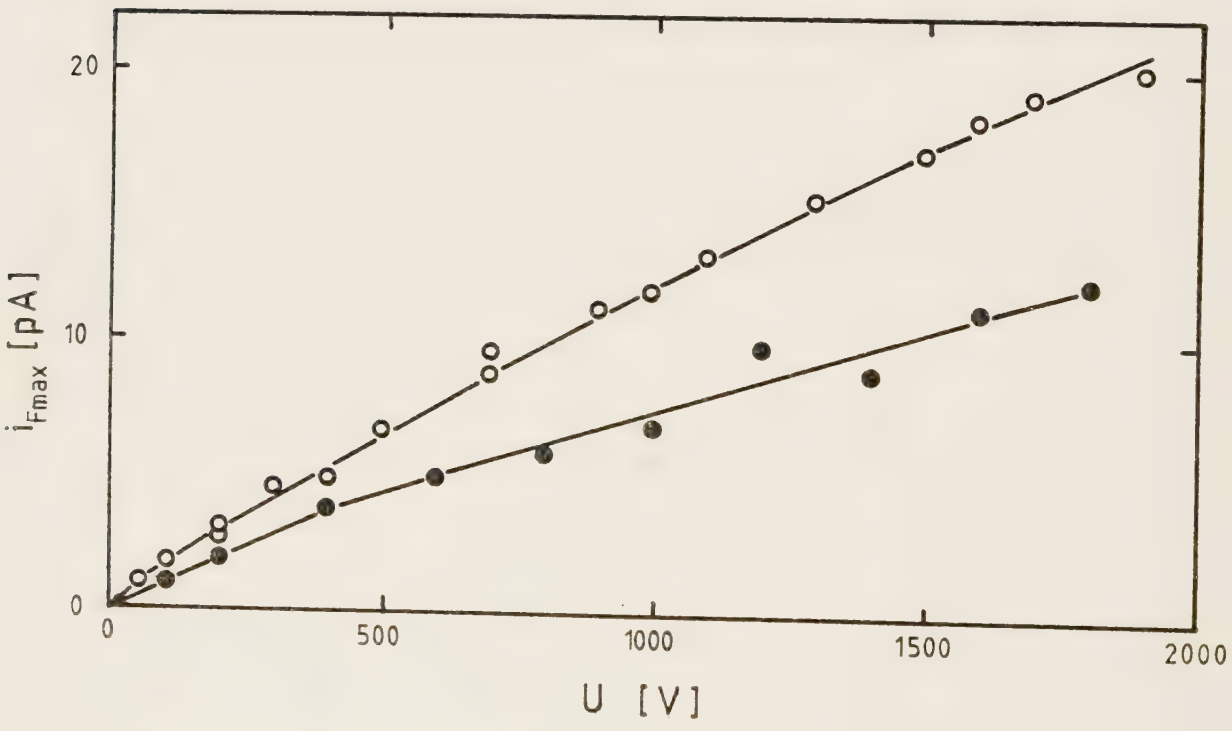


Abb. 57 - Der maximale Photostrom $i_{F_{max}}$ in TMS als Funktion der angelegten Spannung U;
o - negative Polarität, • - positive Polarität der Fensterelektrode.

Die in Abb.57 wiedergegebene Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt oberhalb U = 400V einen nahezu linearen Verlauf. Raumladungseffekte, die zu einer $i \sim U^2$-Abhängigkeit führen würden, lassen sich unter den herrschenden Bedingungen folglich vernachlässigen. Zu diesem Schluß führt auch eine Abschätzung der Größe des Raumladungsfeldes nach der Poisson-Gleichung. Unter der in diesem Zusammenhang ungünstigsten Annahme, daß jedes der mit einer Intensität von $\Phi \simeq 10^{10} s^{-1}$ eintretenden Photonen zur Photoionisation führt, beträgt die Rate der Ladungsträgererzeugung pro Volumeneinheit $G = \zeta \eta \Phi \cdot /(Aa)$ (η ist die Quantenausbeute für Photoionisation, $\zeta \simeq 0,2$ beschreibt die Ausbeute an freien Ladungsträgern (vgl.Gl.3.22), $A = 2cm^2$ ist die Fläche und a = 0,2cm der Abstand der Elektroden). Im vorliegenden stationären Fall erhält man die maximale Ladungsträgerkonzentration $n_o = Gt_D \simeq 5 \cdot 10^8 cm^{-3}$, wenn man die Driftzeit für die langsamste Trägersorte (Ionen) einsetzt ($t_D = a^2 U^{-1} / \mu^{-1} \simeq 0,1s$). Es ergibt sich dann ein Raumladungsfeld der Größenordnung $F_R = (\epsilon \epsilon_o)^{-1} \cdot en_o a \simeq 60 V cm^{-1}$, das gegenüber den äußeren Feldstärken zu vernachlässigen ist.

Bemerkenswert ist der Einfluß der Polarität der angelegten Spannung auf die Größe des Photostroms, der bei positiver Polung der Fensterelektrode auf etwa die Hälfte des Wertes bei negativer Polung absinkt. Wie weiter unten erläutert wird, ist anzunehmen, daß die Ladungsträger innerhalb einer dünnen Schicht der Größenordnung 100nm erzeugt werden. Bei negativer Polarität der Fensterelektrode ist eine höhere Entkommwahrscheinlichkeit der im Vergleich zu den Ionen hochbeweglichen Elektronen aus dem Feld der induzierten Bildladungen anzunehmen, woraus ein höherer Photostrom folgen würde.

Die beobachtete Strom-Spannungs-Charakteristik hat Ähnlichkeit mit dem i(F)-Verlauf in gammabestrahlten Flüssigkeiten (vgl. W.F.Schmidt [1.22], Kap.9.2.2). Hier kann aus dem linear auf F = 0

extrapolierten Wert des Stromes die Ausbeute an freien Ladungsträgern pro 100eV absorbierter Dosis (G_{f_i}) bestimmt werden (Extrapolated Yield-Methode).

Wenn man annimmt, daß sich dieses Verfahren auf die Photoionisation übertragen läßt, ergäbe sich aus dem extrapolierten Wert $i_F(F = 0) \simeq 0,8pA$ bei einer Photonenenergie von 10eV und einem Photonenfluß von $\phi = 10^{10} s^{-1}$ ein G_{fi}-Wert der Größenordnung 10^{-3}. Dabei wurde von der völligen Absorption des eintretenden Photonenstroms im Meßvolumen ausgegangen.

Unter der Annahme, daß das in Abschnitt 2.1 erwähnte Modell zur Thermalisierung und Paarrekombination strahleninduzierter Ladungsträger auch auf die Verhältnisse beim hier vorliegenden inneren Photoeffekt zutrifft, wäre ein ähnlicher Einfluß der Paarrekombination auf die Ausbeute an freien Ladungsträgern zu erwarten. Die geringe Ladungsträgererzeugung, die die vorliegenden Messungen aufweisen, würde dann den Schluß nahelegen, daß die Quantenausbeute für die Photoionisation einen sehr kleinen Wert der Größenordnung $\eta \simeq 10^{-3}$ hat.

Dieser Abschätzung liegt die völlige Absorption der eintretenden Photonen im Meßvolumen der Zelle zugrunde. Absorptionsmessungen in flüssigem TMS sind nicht bekannt. Messungen von Harada, Murrell und Sheena [6.20] in der Gasphase haben im betrachteten Spektralgebiet molare Extinktionskoeffizienten um $\epsilon = 2 \cdot 10^4 \, l \, cm^{-1} mol^{-1}$ ergeben. Eine Extrapolation auf die Flüssigkeit bei $T = 295 \, K$ ($\rho = 8,2 \, mol \, l^{-1}$) führt auf einen Absorptionskoeffizienten von $\alpha \simeq 4 \cdot 10^5 cm^{-1}$. Die Bedingung $\alpha a \ll 1$, unter der Gl.(3.22) für den Photostrom abgeleitet wurde, ist bei der vorliegenden Zellgeometrie also nicht erfüllt. Die spektralen Messungen des Photostromes erlauben demnach nicht eine direkte Korrelation mit dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$. Die Photoionisation findet nicht homogen

im Meßvolumen statt, sondern nur in einer dünnen Schicht unmittelbar hinter der Fensterelektrode, während die dahinter liegende Flüssigkeit lediglich als Transportmedium dient. Die Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtwellenlänge ist unter diesen Umständen der Änderung der Quantenausbeute η in Gl.(3.22) zuzuschreiben.

Die Lichtabsorption führt den obigen Abschätzungen zufolge nur zu einem sehr geringen Teil zur Erzeugung freier Ladungsträger, während konkurrierende Prozesse dominieren. Als Beispiele für solche Vorgänge lassen sich die Rekombinationsfluoreszenz oder der strahlungslose Zerfall primär entstehender Exzitonen anführen. Geacintov und Pope [6.21] haben in ihren Absorptions- und Photoleitungsuntersuchungen an Anthrazenkristallen ähnlich niedrige Quantenausbeuten für die Ladungsträgererzeugung wie in unseren Messungen gefunden. Unter der Annahme, daß die direkte Anregung von Band-Band-Übergängen vernachlässigbar ist, schlugen sie einen dreistufigen Prozeß zur Photoionisation vor:

- Lichtabsorption und Exzitonenerzeugung mit der Energie E
- Autoionisation von Exzitonen mit der Quantenausbeute $\varphi(E)$
- Befreiung der erzeugten Ladungsträger aus dem Wirkungsbereich der Paarrekombination.

In einem solchen Modell wäre mit $\varphi(E)$ als dem entscheidenden Faktor eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Energie der anregenden Photonen zu erwarten. Auch direkte Band-Band-Übergänge mit ähnlich niedriger Ausbeute wären denkbar. Für beide Prozesse wäre die Übergangswahrscheinlichkeit in quasifreie Bandzustände entsprechend Gl.(3.14) von der Zustandsdichtefunktion und dem Übergangsmatrixelement abhängig, deren Frequenzabhängigkeit sich für einfache Modellfälle angeben läßt (s.Gl.3.16).

6.2.2.2 Spektraler Verlauf des Photostromes

Die aufgenommenen Spektren des Photostromes wurden auf den in die Zelle eintretenden Photonenfluß normiert (s.Abschnitt 5.3.3). Abb.58c zeigt das korrigierte Spektrum, das durch Aufsummierung von elf Kurven bei angelegten Spannungen von +400V bis +1800V er-

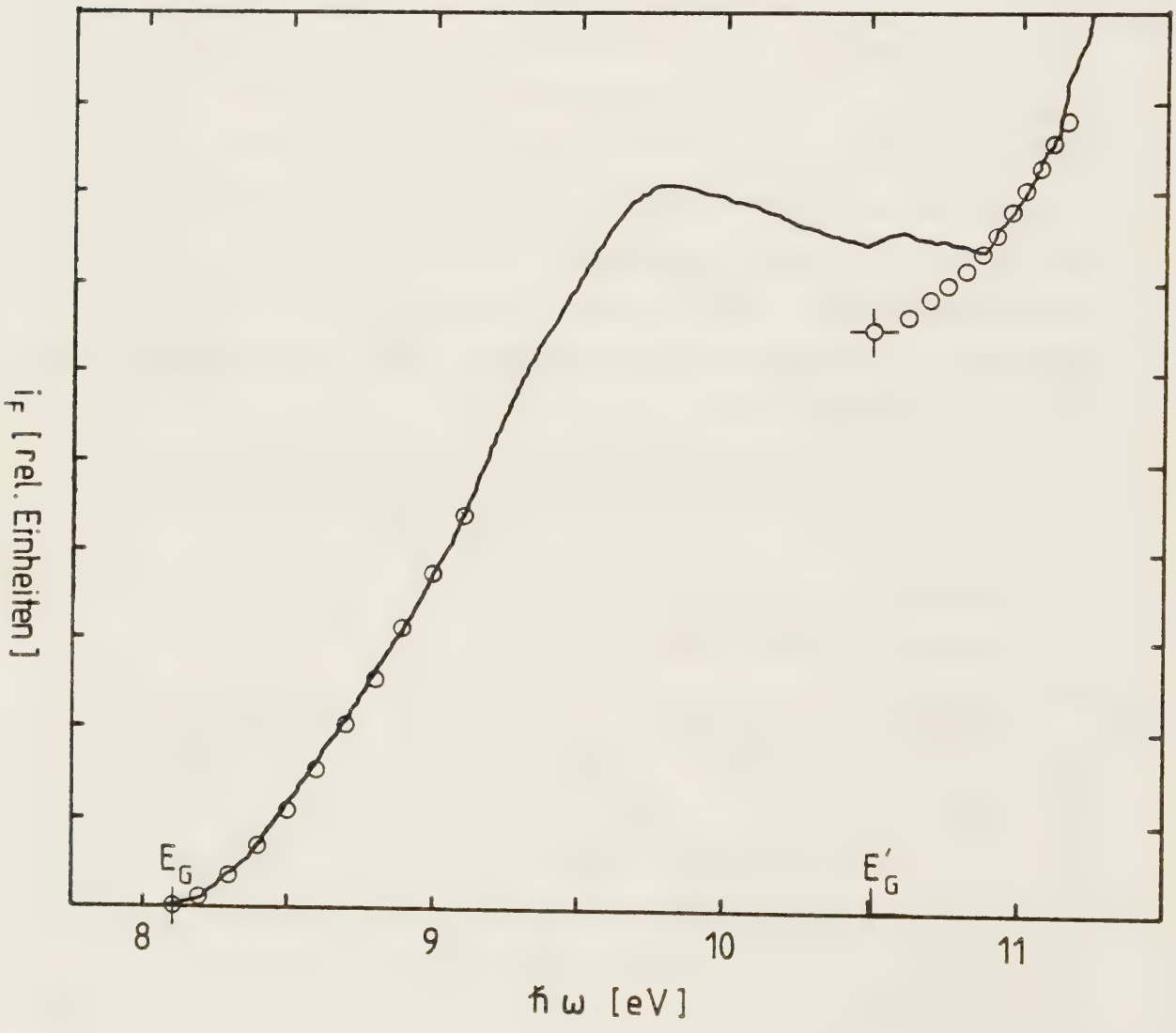


Abb.58 - Korrigierter Photostrom i_F als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$;
o - berechnete Werte nach Gl.(6.8)

halten wurde. In einer weiteren Meßreihe wurden Spektren bei Spannungen von -400V bis -1900V aufgenommen und addiert. Eine Abweichung zwischen den beiden Kurven ließ sich nicht feststellen. Die Polarität der angelegten Spannung hat demnach keinen Einfluß auf die spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit. Die Photoinjektion von Elektronen oder Löchern aus der Goldoberfläche in die Flüssigkeit wird deshalb als vernachlässigbar angenommen.

Als Ergebnis der Messungen erhält man einen Verlauf des Photostromes, der bei einer Schwellenenergie zwischen 8 und 8,5eV einsetzt. Er erreicht bei $h\omega$ = 9,5...10eV ein Plateau und steigt nahe 11eV erneut an.

Am Einsatzpunkt des Photostromes läßt sich der Verlauf von $i_F(\hbar\omega)$ mit guter Übereinstimmung an das Schwellwertgesetz (3.16b)

$$i_F \sim (\hbar\omega - E_G)^{3/2} \qquad (6.8)$$

anpassen, wie aus Abb. 58 ersichtlich ist. Für die Schwellwertenergie der Photoleitfähigkeit ergibt sich daraus der Wert E_G = 8,1eV. Diese Energie ist als die Breite des verbotenen Energiebandes E_G bzw. als die Ionisationsenergie der Flüssigkeit anzusehen. Die Anpassung der zweiten Stufe an Gl.(6.8) liefert einen Wert von E'_G = 10,5 eV.

Zum Vergleich mit den entsprechenden Energien in der Gasphase ist das Photoelektronenspektrum für TMS (Jonas et al. [5.14]) in Abb. 59 wiedergegeben. Die langwelligen Kanten der beiden obersten Banden, I_G und I'_G sind zur Korrelation mit den in der Flüssigkeit gefundenen Energien in Tab.11 aufgeführt. Mit dem aus Photoinjektionsmessungen bekannten V_o-Wert (Holroyd et al.[3.4, 3.11], Allen [1.21]) erhält man nach Gl.(3.11) die Polarisationsenergie P_+ des positiven Ions, aus der sich nach der Bornschen Gleichung (3.12) wiederum der Ionenradium r_+ ableiten läßt. Zum Vergleich ist der Radius des neutralen Moleküls, r_o, angegeben, der aus der Summe des CH_4-Radius (1,09Å) und des Si-C-Bindungsabstands (1,93Å, nach Gmelin [6.22]) abgeschätzt wurde. Zwi-

schen beiden Radien wird gute Übereinstimmung gefunden. Die Anwendung dieses einfachen Modells erweist sich somit als geeignet, die Verschiebung des Energieschemas beim Übergang vom Gas zur flüssigen

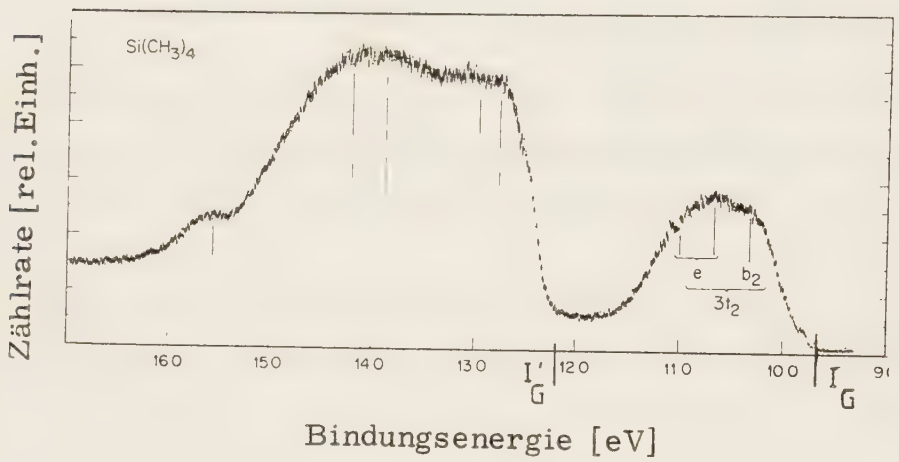


Abb. 59 - Photoelektronenspektrum in gasförmigem Tetramethylsilan (entnommen aus Jonas, Schweitzer, Grimm [5.14])

Tabelle 11 - Ergebnisse zur Photoionisation in TMS (s. Text)

I_G [eV]	I'_G [eV]	E_G [eV]	E'_G [eV]	V_o [eV]	P_+ [eV]	r_+ [Å]	r_o [Å]
9,79[a]	12,2[a]	8,1	10,5	-0,57[b]	-1,12	2,95	3,0[c]

a - Jonas et al. [5.14]

b - gemittelter Wert aus Allen [1.21], Holroyd et al. [3.4, 3.11]

c - s. Text

Phase zu erklären. Sie ist aus dem Diagramm, Abb. 4 auf Seite 32, ersichtlich.

Für die Absenkung $I_G' \longrightarrow E_G'$ ergibt sich eine Energie von 1,7 eV in guter Übereinstimmung mit dem Wert für I_G-E_G. Die Bestimmung dieser Schwelle E_G' ist allerdings insofern unsicher, als in diesem Bereich des Spektrums der bei E_G einsetzende Prozeß noch wirksam ist und sich überlagert. Der hier beginnende Übergang muß mit einer Ionisation aus dem nächst tieferen Valenzband assoziiert werden.

Das gefundene Schwellwertgesetz legt in Analogie zur intrinsischen Photonenabsorption in kristallinen Halbleitern den Schluß nahe, daß es sich bei der beobachteten Photon-Elektron-Wechselwirkung in flüssigem TMS um einen direkten verbotenen Übergang vom Valenzband in das Leitungsband handelt.

Ein solcher Übergang wäre auch über die erwähnte Autoionisation angeregter Exzitonenzustände denkbar. Das Schwellwertgesetz ließe sich entsprechend aus dem Verlauf der Zustandsdichte an der Leitungsbandkante und der Energieabhängigkeit des Übergangsmatrixelements ableiten.

Eine detaillierte Interpretation ist zur Zeit noch nicht möglich, da eine Analyse der Anregungsmechanismen für das untersuchte System ebensowenig bekannt ist wie Bandstrukturberechnungen. Stattdessen sollen Ergebnisse über feste Edelgase zum Vergleich herangezogen werden, deren elektronische Struktur unter den kristallinen Festkörpern mit van der Waals-Bindung in letzter Zeit intensiv erforscht werden konnte. Neuere Berechnungen zur Bandstruktur in festen Edelgasen von Kunz und Mickish [6.23] haben ergeben, daß sich das Valenzbandmaximum (Γ_{15}) und das Leitungsbandminimum (Γ_1) an äquivalenten Punkten in der Brillouin-Zone befinden. Damit wäre eine Voraussetzung für die Ableitung der Schwellwertgesetze (3.16) erfüllt. In der Nähe der Extrema können sphärische Energieflächen, also skalare effektive Mas-

sen, angenommen werden, womit eine weitere Bedingung für die genannten Gleichungen gegeben wäre. Explizite Hinweise auf die Existenz verbotener direkter Übergänge im Falle der festen Edelgase konnten allerdings nicht ermittelt werden. Untersuchungen des spektralen Photoleitfähigkeitsverlaufs auf die postulierten einfachen Potenzgesetze hin sind ebenfalls nicht bekannt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die durchgeführten Untersuchungen der Photoionisation Informationen über das elektronische Energiespektrum in flüssigem Tetramethylsilan erbracht haben, die sich im Rahmen des Bändermodells interpretieren lassen. Über die Bandstruktur können aus dem beobachteten Schwellwertgesetz nur Analogieschlüsse gezogen werden. Der Einsatz zusätzlicher experimenteller Methoden, insbesondere optischer Messungen, wären zu einer genaueren Aufklärung wünschenswert.

6.2.3 Schlußbemerkung

Tetramethylsilan kann inzwischen als repräsentative unpolare molekulare Flüssigkeit angesehen werden, an der die meisten experimentellen Methoden zur Aufklärung der Erzeugung von Ladungsträgern, ihrer Dynamik und ihrer energetischen Struktur eingesetzt worden sind. Zum Abschluß dieses Kapitels soll eine zusammenfassende Beschreibung dieser Eigenschaften versucht werden, wenngleich in manchen Punkten zur Zeit nur Hypothesen geäußert werden können.

Der hohe G_{fi}-Wert (0,86), der bei der Ionisierung der Flüssigkeit mit hochenergetischer Röntgenstrahlung beobachtet wird, läßt sich im Rahmen der Onsager-Theorie auf eine weitreichende Verteilung der Thermalisierungslängen bei der Elektron-Ion-Separation zurückführen. Nach Mozumder erfolgt der Energieabbau der strahleninduzierten Elektronen auf dem größten Teil ihres Weges im Energiebereich $\epsilon < 1eV$.

Für epithermische Elektronen in flüssigem TMS kann demnach ein relativ geringer Wirkungsquerschnitt bzw. Energietransfer beim Stoß angenommen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundene Sättigungsdriftgeschwindigkeit der Exzeßelektronen bei hohen Feldstärken läßt sich analog der Emission optischer Phononen im kristallinen Festkörper mit der Anregung molekularer Vibrationen im Stoß erklären, wobei ca. 0,04eV übertragen werden. Damit wäre für die Flüssigkeit ein möglicher Mechanismus für den Thermalisierungsprozeß nachgewiesen.

Die thermalisierten Elektronen haben eine hohe Beweglichkeit ($\mu = 90 cm^2 V^{-1} s^{-1}$), so daß ein Transport in quasifreien Zuständen angenommen werden kann. Die mittlere freie Weglänge wird hauptsächlich durch Streuung an Phononen bzw. Deformationspotentialen bestimmt. Einen Hinweis darauf gibt der negative Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit in der Nähe des Tripelpunktes. Diese Beobachtung unterstützt das "quasikristalline Modell" Gubanovs, nach dem die Flüssigkeit wesentliche Eigenschaften der elektronischen Struktur des festen Halbleiters behält.

Allerdings führt die starke Dichtevariation vom Tripelpunkt zum kritischen Punkt zu einer Änderung der Elektronenbeweglichkeit, die den Einfluß der thermodynamischen Bedingungen widerspiegelt. Das von Cipollini und Allen gefundene Beweglichkeitsmaximum bei der 1,7-fachen kritischen Dichte (ρ_c) sowie das Minimum bei ρ_c sind typische Phänomene für Flüssigkeiten mit quasifreien Leitungselektronen. Sie lassen sich im Rahmen des Cohen-Lekner-Modells wenigstens qualitativ auf das Verhalten der Streulänge bzw. des Strukturfaktors zurückführen, was in der vorliegenden Arbeit am Beispiel des Äthans demonstriert werden konnte.

Als quasifreie Träger sind die Exzeßelektronen bei hohen Feldstärken F zur Aufnahme überthermischer Energien fähig. Der damit

zusammenhängende Verlauf der Driftgeschwindigkeit $v_D \sim F^{1/2}$ ließ sich in allen Flüssigkeiten mit hochbeweglichen Elektronen nachweisen, womit eine weitere Parallele zu den Eigenschaften fester Halbleiter gefunden ist.

Die dynamischen Eigenschaften der Exzeßelektronen legen das Bändermodell zur Energiestruktur auch für die Flüssigkeit nahe. Die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung in Molekülkristallen führt vermutlich auf ein schmales Valenzband von weniger als 0,1eV Breite. Entsprechend groß ist die effektive Masse der Löcher, die - wie Beweglichkeitsmessungen zeigen - quasi an einem "Gittermolekül" lokalisiert sind und positive Ionen bilden. Darauf weist auch die Polarisationsenergie des positiven Ions hin, die mit Hilfe der Bornschen Formel aus den Photoionisationsmessungen abgeleitet wurde.

Diese Messungen ergaben die Größe der Bandlücke ($E_G = 8,1$eV). Aus dem nachgewiesenen Schwellwertgesetz für Übergänge ins Leitungsband können Schlußfolgerungen auf die Bandstruktur gezogen werden. Das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum liegen demnach an äquivalenten Punkten in der Billouin-Zone ($\vec{k} = \vec{k}'$). Hier kann eine sphärische Energiefläche und entsprechend eine skalare effektive Masse angenommen werden. Auf die Größe der effektiven Masse der Elektronen im Leitungsband geben diese Untersuchungen keinen Hinweis, in Analogie zu Bandstrukturberechnungen für Argon ist jedoch $m^* < m_e$ zu vermuten.

Die Lage der Leitungsbandkante ist aus V_o-Messungen bekannt ($V_o = -0,57$eV). Unsere Photoionisationsmessungen erlauben neben der Bandlücke auch die Bestimmung des nächst tieferen Valenzbandes (10,5 eV unter der Leitungsbandkante).

Für eine detailliertere Beschreibung von Exzeßelektronen in nichtpolaren Flüssigkeiten müßten weitere experimentelle Methoden aus der Festkörperphysik eingesetzt werden. Die Injektion von Löchern aus

einer Metall-Grenzfläche könnten zur Untersuchung des Valenzbandes geeignet sein. Die Ladungsträgerdrift bei gleichzeitig angelegtem Magnetfeld könnte Aufschlüsse über die mittlere freie Weglänge und die effektive Masse ergeben. Optische Messungen, die durch die zunehmende Bereitstellung von Synchrotronstrahlungsquellen sehr erleichtert werden, sollten die Leitfähigkeitsmessungen ergänzen, um zu einer umfassenderen Kenntnis der elektronischen Struktur in nichtpolaren Flüssigkeiten zu gelangen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

1.) In gesättigtem flüssigen Äthan wurden im Temperaturbereich von T = 220K bis zur kritischen Temperatur T = 305,33K Messungen der Elektronendriftgeschwindigkeit als Funktion der elektrischen Feldstärke durchgeführt. Im Bereich von T = 275 bis T = 290K bzw. bei Dichten von ρ = 13,1 bis ρ = 11,7 mol l^{-1} erfolgt ein starker Anstieg der Beweglichkeit, die bei T = 303,6K (ρ= 9,05 mol l^{-1}) ein schwach ausgeprägtes Maximum mit μ = 44$cm^2V^{-1}s^{-1}$ durchläuft und dann auf μ_c = 40$cm^2V^{-1}s^{-1}$ am kritischen Punkt (ρ_c = 6.8 mol l^{-1}) abfällt.

Diese Beobachtungen können damit erklärt werden, daß sich im genannten thermodynamischen Bereich ein Übergang vom Elektronentransport über lokalisierte Zustände zum Transport in delokalisierten (Leitungsband-) Zuständen vollzieht. Der Übergang liegt im Bereich der Werte, wie sie von Fueki et al. auf Grund von theoretischen Modellrechnungen abgeschätzt wurden.

2.) Zur Separation des Einflusses von Temperatur und Dichte auf die Beweglichkeit wurden Messungen der Driftgeschwindigkeit in fluidem Äthan in dem folgenden Bereich des Phasendiagramms durchgeführt: 2,4 mol $l^{-1} \leq \rho \leq$ 12,45 mol l^{-1}, mit $p_s \leq p \leq$ 125bar bzw. $T_s \leq T \leq$ 340K (p_s und T_s sind Dampfdruck und Temperatur auf der Sättigungskurve).

a) Für $\rho \leq$ 9 mol l^{-1} gilt annähernd $\mu\rho$ = const. In der Umgebung des kritischen Punktes macht sich ein ausgeprägter Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit bemerkbar (bei Dichten von 5,8...7,2 mol l^{-1} wächst die Beweglichkeit bei Temperaturerhöhung von T_c auf 340K auf mehr als den doppelten Wert an; außerhalb dieses Bereichs beträgt die Erhöhung von μ bei gleicher Temperaturerhöhung weniger als 25%).

Der Einfluß der thermodynamischen Zustandsgröße auf die Elektronenbeweglichkeit ließ sich im Rahmen der Cohen-Lekner-Theorie mit der Variation des Strukturfaktors qualitativ interpretieren (für alle Daten galt in guter Näherung $\mu \sim c^2 T^{-3/2}$).

Im Bereich des Gases ($\rho < \rho_c$) ließen sich die gemessenen Driftgeschwindigkeiten unter der Annahme einer temporären Elektronenanlagerung an die Äthanmoleküle deuten. Aus der Analyse der Daten ergab sich eine Resonanzenergie von $\epsilon = 80\text{meV}$ in Übereinstimmung mit dem von Huber bei $\rho \leq 1.1\text{mol l}^{-1}$ gefundenen Wert.

b) Bei Dichten von $\rho = 9 \ldots 16\,\text{mol l}^{-1}$ ergaben die Driftmessungen eine Beweglichkeitsabhängigkeit von $\mu \sim \rho^{-5}$. Die Feldabhängigkeit von v_D weist in diesem Bereich noch auf das Vorliegen delokalisierter Elektronenzustände hin. Legt man Shockleys Deformationspotential-Theorie mit $\mu \sim m^{*-5/2}$ zugrunde, dann würde eine Dichteabhängigkeit der effektiven Masse von der Form $m^* \sim \rho^2$ folgen.

3.) Die Abhängigkeit der Elektronendriftgeschwindigkeit v_D von der elektrischen Feldstärke F ist für $T > 260\text{K}$ durch einen sublinearen Verlauf bei höheren Feldstärken und schließlich eine Sättigungsgeschwindigkeit (bei $\rho = 2{,}4\text{mol l}^{-1}$) gekennzeichnet. Die kritische Driftgeschwindigkeit (wo die Abweichung von $v_D \sim F$ einsetzt) wächst mit abnehmender Dichte an:

$$v_c(\rho = 10\text{mol l}^{-1}) = 2{,}8 \cdot 10^5\,\text{cm s}^{-1}$$
$$v_c(\rho = 2{,}4\text{mol l}^{-1}) = 1{,}9 \cdot 10^6\,\text{cm s}^{-1}$$

Eine qualitative Deutung an Hand der Energieverluste beim Elektron-Molekül-Stoß wird versucht.

4.) Driftmessungen an den positiven Ionen in gesättigtem flüssigen Äthan haben die Gültigkeit der Waldenschen Regel $\mu \sim \eta^{-1}$ bis hin zur kritischen Temperatur bestätigt. (η ist die Viskosität).

5.) In flüssigem Tetramethylsilan (TMS) wurden Messungen der Elektronendriftgeschwindigkeit bis zu einer Feldstärke von $2,2 \cdot 10^5$ V cm^{-1} durchgeführt. Bei einer kritischen Driftgeschwindigkeit von $v_c = 4,4 \cdot 10^6$ cm s^{-1} setzte der bereits bekannte $v_D \sim F^{1/2}$-Verlauf ein. Bei $1,8 \cdot 10^5$ V cm^{-1} wurde die Sättigung der Driftgeschwindigkeit mit $v_s = 7,8 \cdot 10^6$ cm s^{-1} beobachtet, was mit der Emission optischer Phononen ($\epsilon_{op} = 0,04$eV) erklärt wird. Dieser Wert liegt im Bereich der Raman-Schwingungen des TMS-Moleküls.

6.) Zur Messung extrem kurzer Driftzeiten ($t_D \gtrsim 6$ns) wurde eine koaxiale 50 Ω-Meßzelle mit parallelen Elektroden entwickelt. Die Anwendung geeigneter Isolatoren erlaubte eine Druckbelastung bis 200 bar.

7.) Unter Einsatz von Synchrotronstrahlung (am DESY Hamburg) wurde die Photoleitfähigkeit in TMS untersucht. Als Schwellenenergie für die Photoionisation ergab sich $E_G = 8,1$eV und damit eine Absenkung unter den Wert im Gas um 1,7 eV. In der Nähe der Schwelle folgte der spektrale Verlauf der Photoleitfähigkeit σ_F einer Abhängigkeit der Form $\sigma_F \sim (\hbar\omega - E_G)^{3/2}$, die in Festkörpern für verbotene direkte Übergänge von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband charakteristisch ist.

LITERATURVERZEICHNIS

1.1 J.J.Thomson, Nature 55, 606 (1897)

1.2 P.Curie, C.R.Acad.Sci. 134, 420 (1902)

1.3 G.Jaffé, Ann.Phys. (Leipzig) 25, 257 (1908)

1.4 G.Jaffé, Ann.Phys. (Leipzig) 42, 303 (1913)

1.5 I.Adamczewski, Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids, Taylor and Francis, London (1969)

1.6 N.Davidson, A.E.Larsh, Phys.Rev. 74, 220 (1948)

1.7 M.S.Malkin, H.L.Schultz, Phys.Rev. 83, 1051 (1951)

1.8 H.Schnyders, L.Meyer, S.A.Rice, Phys.Rev.Lett. 15, 187 (1965)

1.9 H.Schnyders, L.Meyer, S.A.Rice, Phys.Rev. 150, 127 (1966)

1.10 L.S.Miller, S.Howe, W.E.Spear, Phys.Rev. 166, 871 (1968)

1.11 J.Lekner, Phys.Rev. 158, 130 (1967)

1.12 M.H.Cohen, J.Lekner, Phys.Rev. 158, 305 (1967)

1.13 F.Reif, L.Meyer, Phys.Rev. 123, 127 (1961)

1.14 J.Jortner, N.R.Kestner, S.A.Rice, M.H.Cohen, J.Chem. Phys. 43, 2614 (1965)

1.15 J.Jortner, Actions Chim.Biol.Radiat. 14, 7 (1970)

1.16 S.Rice, Acc.of Chem.Research 1, 81 (1968)

1.17 P.H.Tewari, G.R.Freeman, J.chem.Phys. 49, 4394 (1968)

1.18 R.M.Minday, L.D Schmidt, H.T.Davis, J.Chem.Phys. 50, 1473 (1969)

1.19 W.F.Schmidt, A.O.Allen, J.chem.Phys. 50, 5037 (1969)

1.20 T.J.Gallagher: Simple Dielectric Liquids, Oxford Univ.Press, London (1975)

1.21 A.O.Allen, Drift Mobilities and Conduction Band Energies. Natl.Stand.Ref.Data, Ser.Natl.Bur.Stand.No.58 (1976)

1.22 W.F.Schmidt in J.Mort, D.M.Pai (Hrsg.): Photoconductivity, Elsevier Scient.Publ.Co., Amsterdam, Oxford, New York (1976)

1.23 Sixth International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Rouen, Juni 1978, Edition Frontieres (1978)

1.24 G.Knies, D.Neuffer, Nucl.Instrum.Methods 120, 1 (1974)

1.25 S.E.Derenzo, T.S.Mast, Z.Zaklad, R.A.Muller, Phys.Rev. A9, 2582 (1974)

1.26 D.Blanc, J.Mathieu, P.Vermande, Nucl.Instrum.Methods 21, 349 (1963)

1.27 A.Fenster, H.E.Jones, Med.Phys.1, 262 (1974)

1.28 P.Ausloos (Hrsg.): Fundamental Processes in Radiation Chemistry, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto 1968

2.1 A.Mozumder, Adv. in Rad.Chem.1, 1 (1969)

2.2 L.G.Christophorou: Atomic and Molecular Radiation Physics, Wiley, London (1970)

2.3 J.L.Magee, Can.J.Chem.55, 1847 (1977)

2.4 L.Onsager, Phys.Rev.54, 554 (1938)

2.5 W.F.Schmidt, A.O.Allen, J.Chem.Phys.52(5), 2345 (1970)

2.6 W.Tauchert, H.Jungblut, W.F.Schmidt, Can.J.Chem.55, 1860 (1977)

2.7 M.G.Robinson, P.G.Fuochi, G.R.Freeman, Can.J.Chem.49, 984 (1971)

2.8 J.Bullot, P.Cordier, J.Phys.Chem. (1979), in press

2.9 G.C.Abell, K.Funabashi, J.Chem.Phys.58, 1079 (1973)

2.10 A.Hummel, Adv.Rad.Chem.4, 1 (1974)

2.11 a) J.M.Warman, P.P.Infelta, M.P.de Haas, A.Hummel, Chem.Phys.Lett.43, 321 (1976)
b) E.L.Davids, J.M Warman, A.Hummel, J.C.S.Faraday I, 71, 1252 (1975)

2.12 J.P.Dodelet, G.R.Freeman, Can.J.Chem.50, 2667 (1972)

2.13 M.P.de Haas, J.M.Warman, P.Infelta and A.Hummel, Chem. Phys.Lett.31, 382 (1975)

2.14 E.E.Conrad, J.Silverman, J.Chem.Phys.51, 450 (1969)

2.15 P.P.Infelta, M.P.de Haas, J.M.Warman, Radiat.Phys.Chem. 10, 353 (1977)

2.16 W.F.Schmidt, A.O.Allen, J.Phys.Chem.72, 3730 (1968)

2.17 P.Debye, Trans.Electrochem.Soc.82, 265 (1942)

2.18 D.E.Hudson, USAEC Report MDDC-524 (1946)

2.19 H.T.Davis, S.A.Rice, L.Meyer, Phys.Rev.Lett.9, 81 (1962)

2.20 R.J.Loveland, P.G.LeComber, W.E.Spear, Phys.Lett.A 39, 225 (1972)

2.21 W.F.Schmidt, A.O.Allen, J.Chem.Phys.52, 4788 (1970)

2.22 G.Bakale, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch.28a, 511 (1973)

2.23 W.F.Schmidt, G.Bakale, U.Sowada, J.Chem.Phys.61, 5275 (1974)

2.24 U.Sowada, Dissertation Freie Universität Berlin (1976)

2.25 R.M.Minday, L.D.Schmidt, H.T.Davis, J.Phys.Chem.76, 442 (1972)

2.26 J.P.Dodelet, K.Shinsaka, J.R.Freeman, Can.J.Chem.54, 744 (1976)

2.27 I.Kalinowski, J.G.Rabe, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch.30, 568 (1975)

2.28 W.F.Schmidt, Can.J.Chem.55, 2197 (1977)

2.29 J.Levine, T.M.Sanders, Phys.Rev.Lett.8, 159 (1962), Phys. Rev.154, 138 (1967)

3.1 A.I.Gubanov: Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors, Consultants Bureau, New York (1965)

3.2 M.A.Woolf, G.W.Rayfield, Phys.Rev.Lett.15, 235 (1965)

3.3 B.Halpern, J.Lekner, S.A.Rice, R.Gomer, Phys.Rev.158, 130 (1967)

3.4 R.A.Holroyd, M.Allen, J.Chem.Phys.54, 5014 (1971)

3.5 S.Noda, L.Kevan, J.Chem.Phys.61, 2467 (1974)

3.6 a) W.Tauchert, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch.29a, 1526 (1974)
b) W.Tauchert, Dissertation, Freie Universität Berlin (1975)

3.7 B.E.Springett, J.Jortner, M.H.Cohen, J.Chem.Phys.48, 2720 (1968)

3.8 L.L.Tankersley, J.Low Temp.Phys.11, 451 (1973)

3.9 W.Lenz, Z.Physik 56, 778 (1929)

3.10 L.D.Landau, E.M.Lifschitz: Quantenmechanik, Akademie-Verlag Berlin (1967)

3.11 R.A.Holroyd, S.Tames, A.Kennedy, J.Phys.Chem. 79, 2857 (1975)

3.12 C.Vermeil, M.Matheson, S.Leach, and F.Muller, J.Chim. Physique 61, 596 (1964)

3.13 J.Casanovas, R.Grob, G Brunet, R.Sabattier, J.P.Guelfucci and D.Blanc, Sixth Symp. on Microdosimetry, May 1978, Brussels, Belgium

3.14 I.Roberts and E.G.Wilson, J.Phys.C.: Solid State Phys. 6, 2169 (1973)

3.15 U.Asaf and I.T.Steinberger, Phys.Rev.B10, 4464 (1974)

3.16 W.E.Spear, P.G.LeComber, in: M.L.Klein, J.A.Venables (Hrsg.): Rare Gas Solids, Bd.II, Kap.18, S.1119, Academic Press, London 1977

3.17 M.Born, Z.Physik 1, 45 (1920)

3.18 O.Madelung: Introduction to Solid State Theory, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1978)

3.19 P.S.Kireev: Semiconductor Physics, Mir Publishers, Moskau 1978

3.20 J.Bardeen, W.Shockley, Phys.Rev.80, 72 (1950)

3.21 P.W.Anderson, Phys.Rev. 109, 1492 (1958)

3.22 H.Fritzsche: Electronic Phenomena in Amorphous Semiconductors (Ann.Rev.Mat.Science, Vol.2 (1972))

3.23 E.Spear, Advances in Physics 23, 523 (1974)

3.24 J.Jortner, N.R.Kestner, S.A.Rice, M.H.Cohen, J.Chem. Phys.43, 2614 (1965)

3.25 a) T.Kimura, K.Fueki, P.A.Narayana, L.Kevan, Can.J. Chem.55, 1940 (1977)
b) T.Kimura, K.Fueki, J.Chem.Phys.66, 366 (1977)

3.26 H.A.Gillis, N.V.Klassen, G.G.Teather, K.H.Lokan, Chem.Phys.Lett.10, 481 (1971)

3.27 T.Holstein, Ann.Phys.8, 343 (1959)

3.28 H.A.Lorentz, Proc.Amst.Acad.7, 438 (1905)

3.29 J.Gryko, J.Popielawski, Phys.Rev.A16, 1333 (1977)

3.30 J.A.Jahnke, L.Meyer, S.A.Rice, Phys.Rev.A3, 734 (1971)

3.31 T.Kimura, G.R.Freeman, Can.J.Phys.52, 2220 (1974)

3.32 N.E.Cipollini, A.O.Allen, J.Chem.Phys.67, 131 (1977)

3.33 J.M.L.Engels, A.J.M.Kimmenade, Chem.Phys.Lett.48, 451 (1977)

3.34 N.E.Cipollini, R.A.Holroyd, M.Nishikawa, J.Chem.Phys. 67, 4636 (1977)

3.35 J.P.Dodelet, G.R.Freeman, Can.J.Chem.55, 2264 (1977)

3.36 I.György, G.R.Freeman, loc.cit. [1.23], S.203

3.37 J.P.Dodelet, G.R.Freeman, J.Chem.Phys.65, 3376 (1976)

3.38 T.G.Ryan, G.R.Freeman, J.Chem.Phys.68, 5144 (1978)

3.39 J.Lekner, Phys.Lett.27A, 341 (1968)

3.40 L.S.Frost, A.V.Phelbs, Phys.Rev.A.136, 1538 (1964)

3.41 J.A.Jahnke, N.A.W.Holzwarth, S.A.Rice, Phys.Rev.A5, 463 (1972)

3.42 J.Lekner, Phil.Mag.18, 1281 (1968)

3.43 L.G.Christophorou, L.McCorkle, Can.J.Chem.55, 1876 (1977)

3.44 M.H.Cohen, Can.J.Chem.55, 1906 (1977)

3.45 P.A.Egelstaff: An Introduction to the liquid state, S.200, Academic Press, London, New York, 1967

3.46 J.Lekner, A.R.Bishop, Phil.Mag.27, 297 (1973)

3.47 W.Shockley, Bell.Syst.Techn.J.30, 990 (1951)

3.48 E.J.Ryder, W.Shockley, Phys.Rev.81, 139 (1951)

3.49 R.Paul: Halbleiterphysik, Dr.A.Hüthig-Verlag, Heidelberg 1975

3.50 R.C.Hughes, Phys.Rev.Lett.35, 449 (1975)

3.51 T.L.Cottrell, I.C.Walker, Trans.Faraday Soc.61, 1585 (1965)

3.52 H.T.Davis, L.D.Schmidt, R.G.Brown in J.Jortner, N.R. Kestner (Hrsg.): Electrons in Fluids, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1973

3.53 H.R.Schiller, J.Chem.Phys.57, 2222 (1972)

3.54 L.Frommhold, Phys.Rev.172, 118 (1968)

3.55 R.Schiller, S.Vasz, J.Mandics, Central Research Inst.of Physics, Budapest, Report KFKI-72-50 (1972)

3.56 M.H.Cohen in loc.cit. [3.52]

3.57 N.R.Kestner, J.Jortner, J.Chem.Phys.59, 26 (1973)

3.58 M.H.Cohen, J.Non-Cryst.Solids 5, 17 (1970)

3.59 S.H.Glarum, J.Phys.Chem.Solids 24, 1577 (1963)

3.60 O.H.LeBlanc Jr., J.Chem.Phys.30, 1443 (1959)

3.61 B.G.Bagley, Solid State Commun.8, 345 (1970)

3.62 A.L.Efros, Sovj.Physics Solid State 9, 901 (1967)

3.63 J.G.Austin, N.F.Mott, Adv.Phys.18, 41 (1969)

3.64 W.F.Schmidt, G Bakale, U.Sowada, J.Chem.Phys.61, 5275 (1974)

3.65 U.Sowada, Dissertation, Freie Universität Berlin (1976)

3.66 R.M.Minday, L.D.Schmidt, H.T.Davis, J.Phys.Chem.76, 442 (1972)

4.1 B.Huber, Z.Naturforsch.24a, 578 (1969)

5.1 D.L.Pulfrey, J.Scient.Instr.,Ser.2, 2, 503 (1969)

5.2 a) N.Pfeiffer, Z.Angew.Phys.37, 265 (1971)

b) W.Pfeiffer: Impulsmeßtechnik, Carl Hanser-Verl.München 1976

5.3 M.P.de Haas, Dissertation, Delft University Press, Delft 1977

5.4 G.Beck, Rev.Sci.Instr.47, 849 (1976)

5.5 H.Meinke, F.W.Gundlach: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Springer-Verlag, Berlin 1956

5.6 B.A.Dahlmann: RCA Rev.15, 238 (1954)

5.7 P.Sliwinski, Z.f.Physik.Chemie 63, 263 (1969)

5.8 J.A.Strickland: Time-Domain Reflectory Measurements, Tektronix, Beaverton 1970

5.9 G.Doetsch: Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformationen, Verlag R.Oldenbourg, München 1961

5.10 Dr.C.Vidic, private Mitteilung

5.11 H.Prinz: Hochspannungsfelder, Oldenbourg-Verlag München (1969)

5.12 R.L.Powell, W.J.Hall, C.H.Hyink Jr., L.L.Sparks, G.W.Burns, M.G.Scroger, H.H.Plumb: Thermocouple Reference Tables Based on IPTS-68, Nat.Bur.Stand.Monograph (1974)

5.13 R.D.Goodwin, H.M.Roder, and G.C.Straty, Thermophysical Properties of Ethane, from 90 to 600K at Pressures to 700Bar, NBS Technical Note 684 (1976)

5.14 A.E.Jonas, G.K.Schweitzer, F.A.Grimm, T.A.Carlson, J.Electron Spectrosc. 1, 29, S.72 (1972/73)

5.15 H.J.Hagemann, W.Gudat, C.Kunz, J.Opt.Soc.Am. 65, 742(1975) und Bericht DESY-SR-74/7 (1974)

5.16 E.E.Koch, C.Kunz (Hrsg.): Synchrotronstrahlung bei DESY, Handbuch für Benutzer, Hamburg (1977)

6.1 G.Bakale, W.Tauchert, W.F.Schmidt, J.Chem.Phys. 63, 4470 (1975)

6.2 Y.Yamaguchi, T.Nakajima, M.Nishikawa, J.Chem.Phys. 71, 550 (1979)

6.3 J.P.Dodelet, G.R.Freeman, Can.J.Chem. 55, 2264 (1977)

6.4 R.A.Holroyd, N.E.Cipollini, J.Chem.Phys. 69, 501 (1978)

6.5 R.W.Gallant, "Physical Properties of Hydrocarbons", Bd.1, Gulf Publ.Co., Houston 1970

6.6 R.Tsumura, G.C.Straty, Cryogenics, April 1977, S.195

6.7 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd.1, 6.Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950

6.8 J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York 1954

6.9 A.Sjölander in P.A.Egelstaff (Hrsg.): Thermal Neutron Scattering, Academic Press, London 1965, S.320

6.10 D.L.McCorkle, L.G.Christophorou, D.V.Maxey, J.G.Carter, J.Phys.B 11, 3067 (1978)

6.11 A.Gilardini, Low Energy Electron Collisions in Gases, John Wiley and Sons, New York 1972

6.12 C.W.Duncan, I.C.Walker, J.Chem.Soc.Farad.Trans.II, 70 (1974)

6.13 C.R.Bowman, D.E.Gordon, J.Chem.Phys. 46, 1878 (1967)

6.14 L.A.Palkina, B.M.Smirnov, O.B.Firsov, Sovj.Phys.JETP 34, 1242 (1972)

6.15 U.Sowada, G.Bakale, W.F.Schmidt, High Energy Chem. (UdSSR) 10, 312 (1976)

6.16 W.E.Spear, P.G.LeComber, Phys.Rev. 178, 1454 (1969)

6.17 C.W.Young, J.S.Koehler, D.S.McKinney, J.Am.Soc. 69, 1410 (1947)

6.18 D.H.Rank, E.R.Barner, J.Chem.Phys. 3, 248 (1935)

6.19 G.Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)

6.20 Y.Harada, J.N.Murrell, H.H.Sheena, Chem.Phys.Lett. 1, 595 (1968)

6.21 N.E.Geacintov, M.Pope, J.Chem.Phys. 50, 814 (1968)

6.22 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 15, S.9, Verlag Chemie, Weinheim (1958)

6.23 A.B.Kunz, D.J.Mickish, Phys.Rev.B. 8, 779 (1973)

6.24 N.Gee, G.R.Freeman, Chem.Phys.Lett. 60, 439 (1979)

Im Verlauf der Anfertigung dieser Arbeit wurde mit Genehmigung des Fachbereichs Physik in folgenden Veröffentlichungen über Teilergebnisse der Untersuchungen berichtet:

W. Döldissen, G. Bakale, W.F.Schmidt: Excess Electron Mobility in Liquid Ethane at Room Temperature, Chem.Phys.Lett. 56, 347 (1978)

W. Döldissen, G. Bakale, W.F. Schmidt: Excess Elektron Mobility in Liquid Ethane as a Function of Temperature between -50 °C and +26°C, J.Electrostatics 7, 247 (1979)

W.F. Schmidt, W. Döldissen, U. Hahn, E.E. Koch: Photoconductivity of Liquid Tetramethylsilane, Z.Naturforsch. 33a, 1393 (1978)

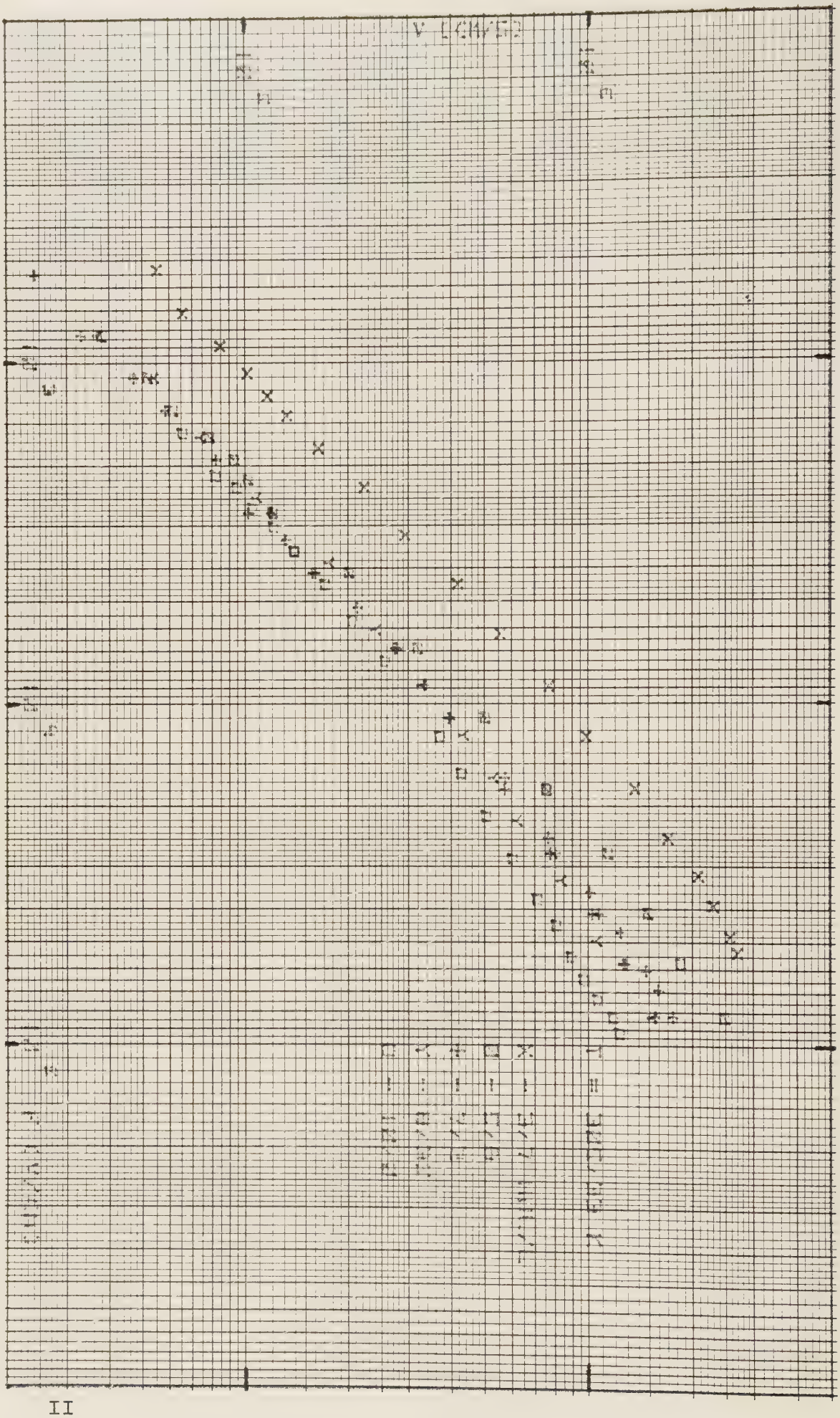
W. Döldissen, W.F. Schmidt: Saturation of the Electron Drift Velocity in Liquid Tetramethylsilane, Chem.Phys.Lett. 68, 527 (1979)

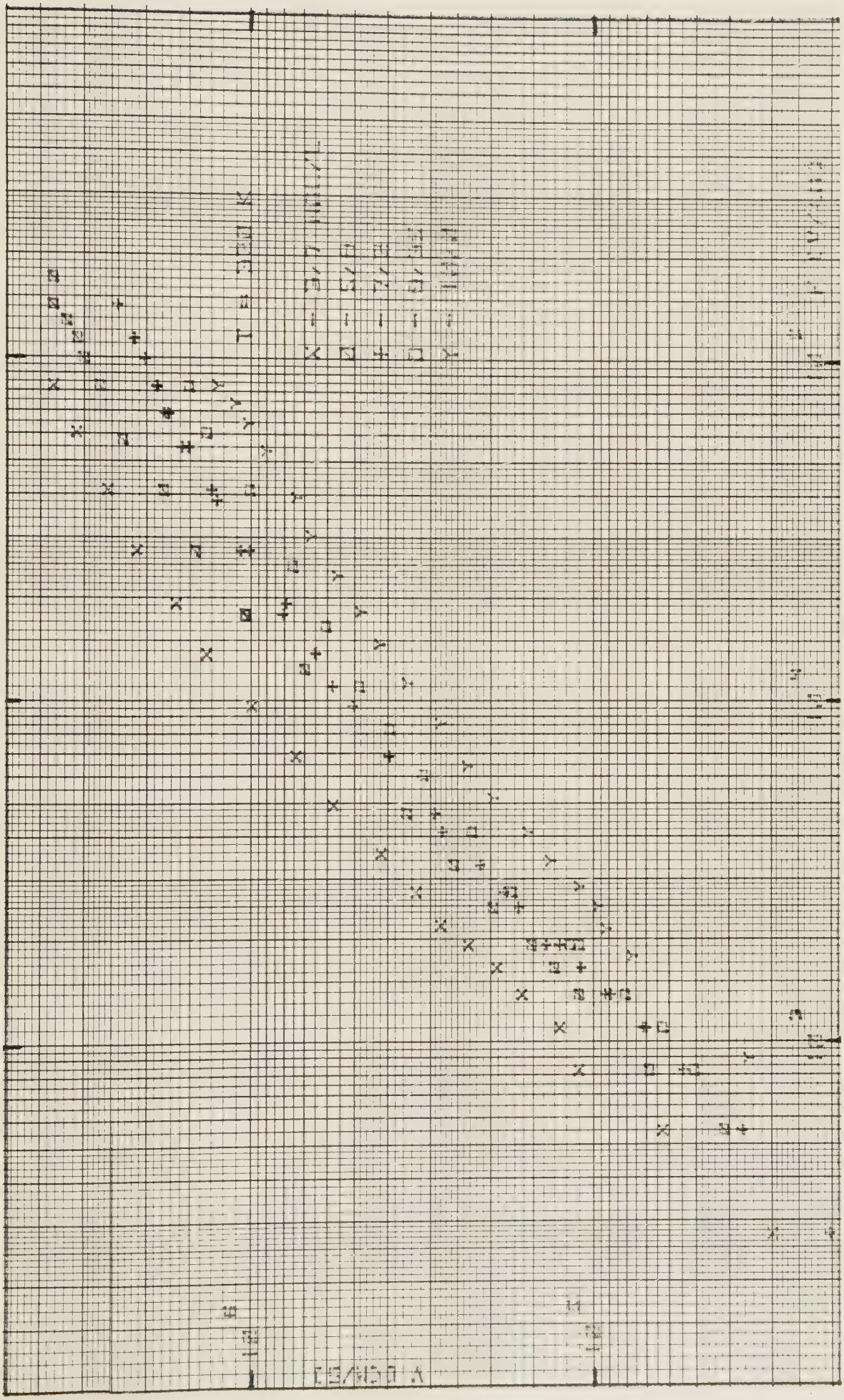
W. Döldissen, W.F. Schmidt, G. Bakale: Excess Electron Mobility in Ethane - Density, Temperature, and Electric Field Effects, J. Phys. Chem., May 1980 (in press)

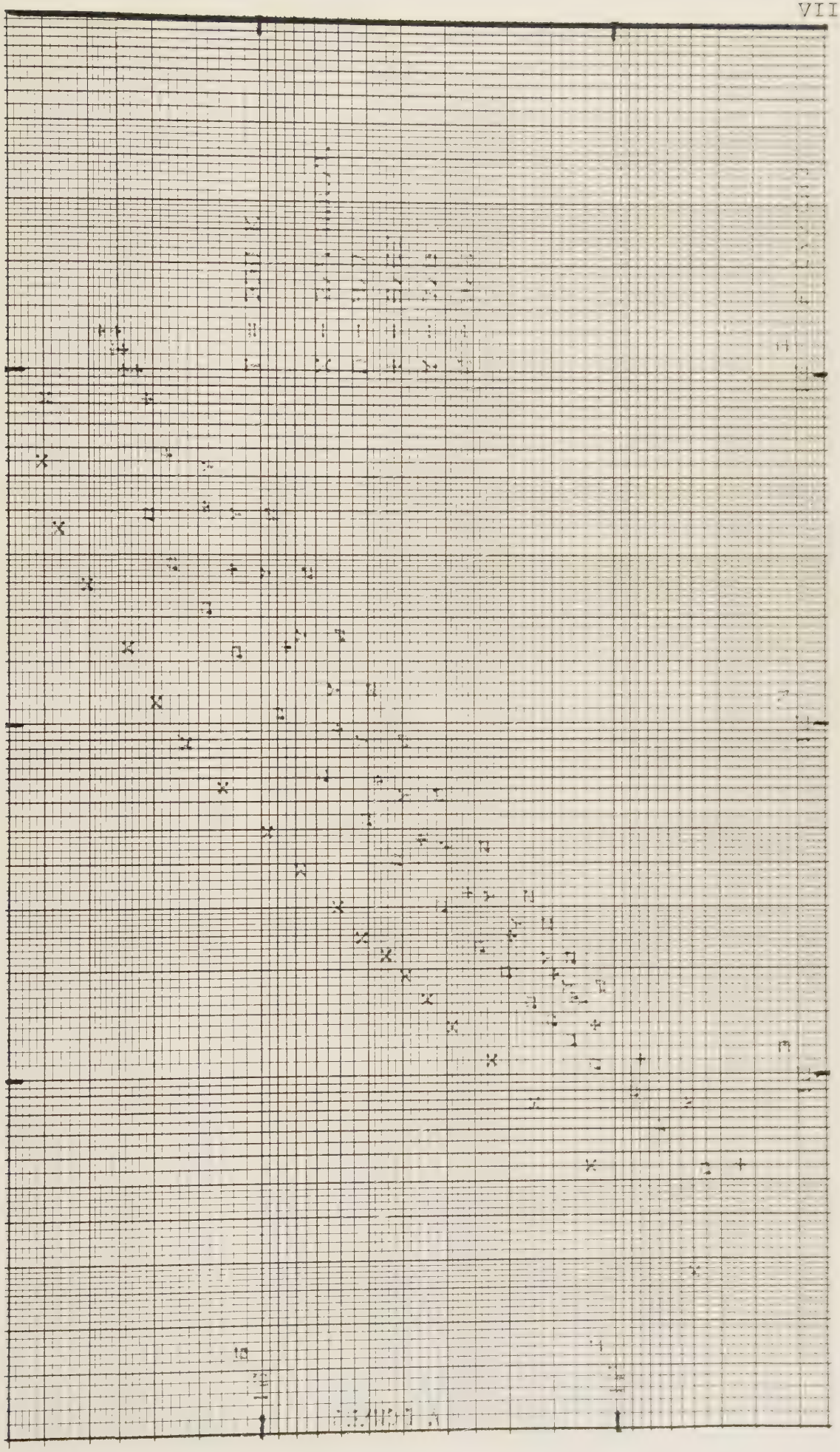
A N H A N G

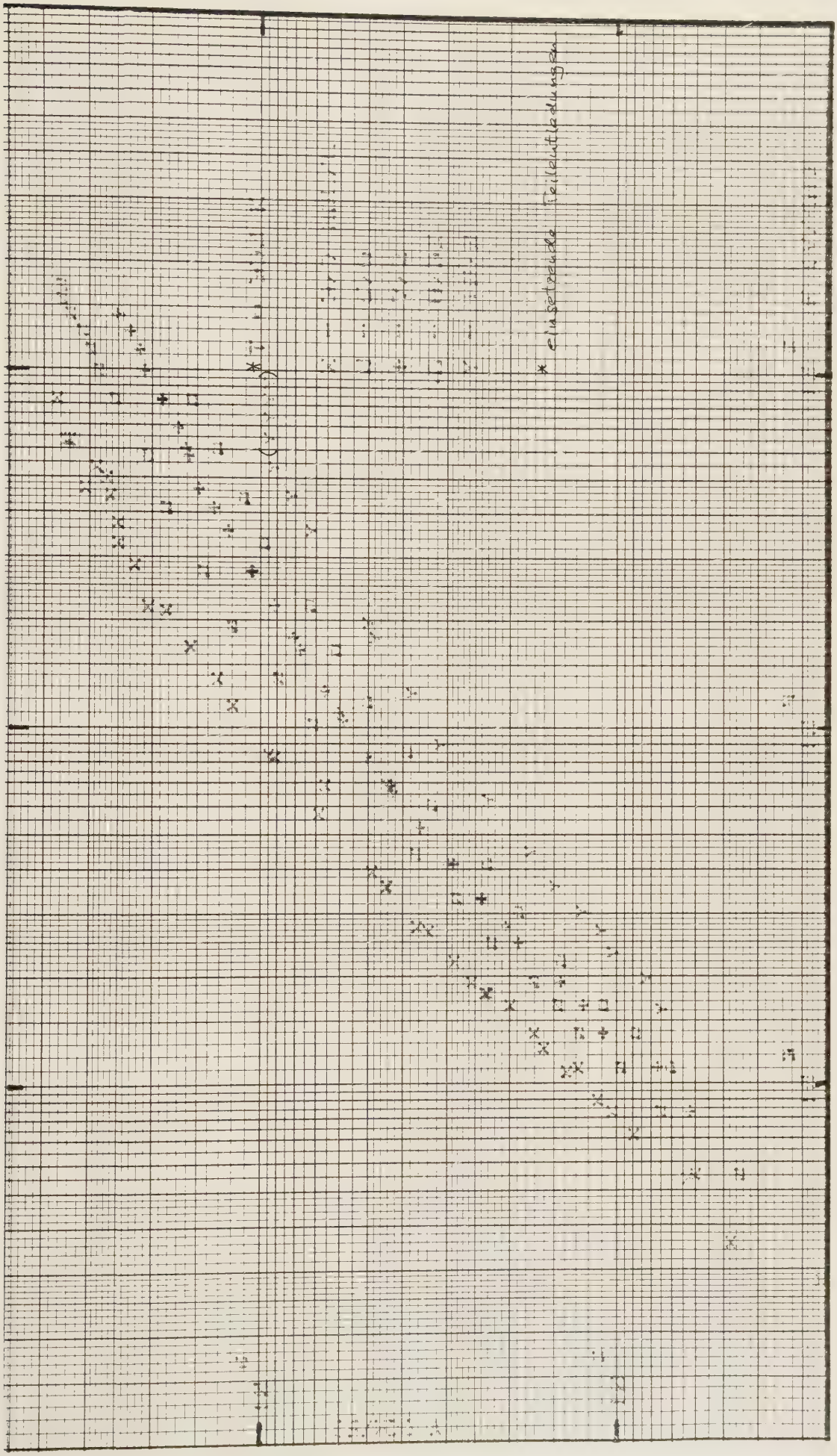
Driftgeschwindigkeitsdaten für Äthan

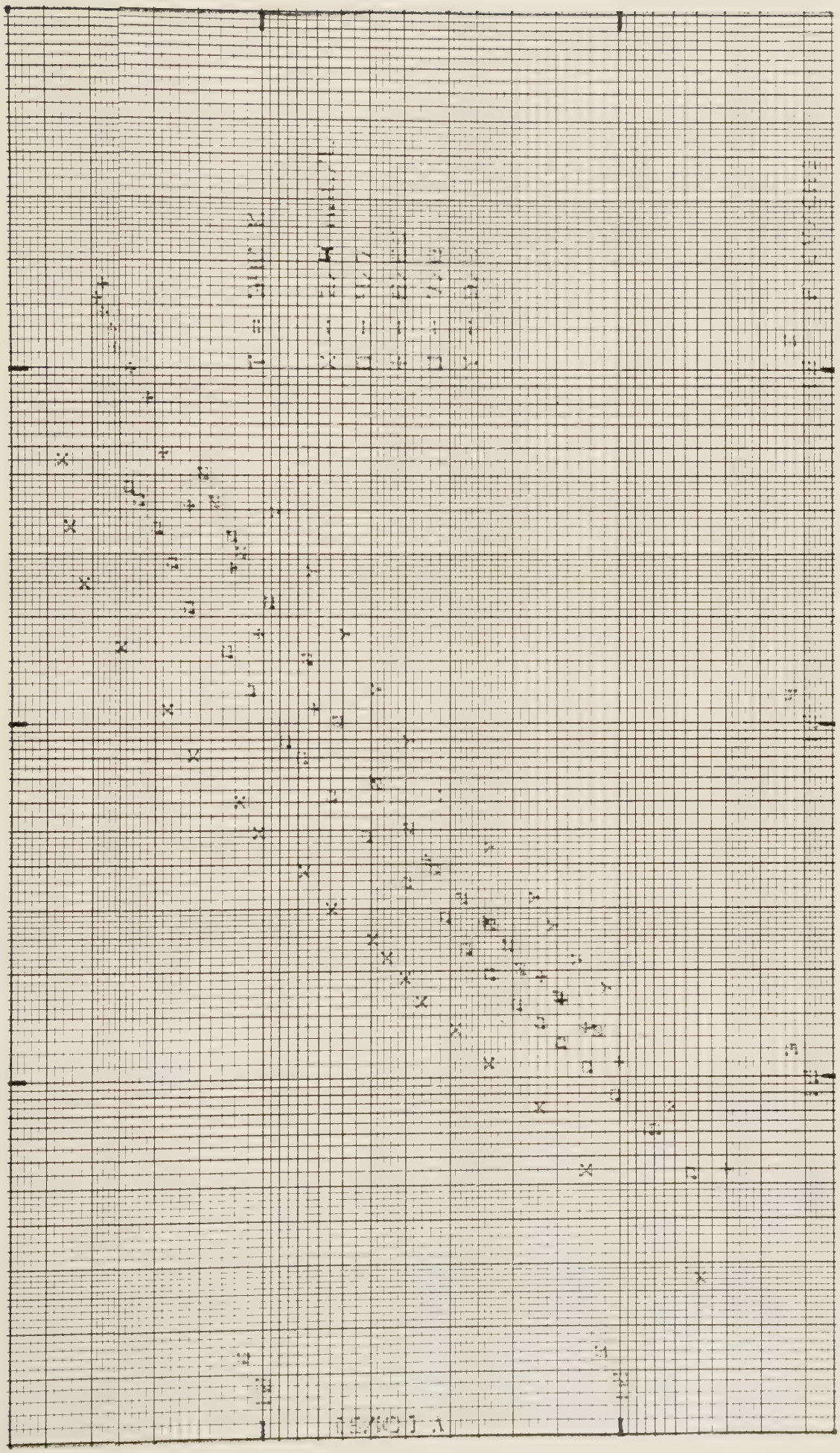
Nachfolgend werden die in fluidem Äthan gemessenen Elektronendriftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke wiedergegeben. Die jeweils herrschenden thermodynamischen Bedingungen sind aus Abbildung 23 (S.111) ersichtlich. Die aus den Messungen erhaltenen Nullfeldbeweglichkeiten sind in Tabelle 9 (S. 132) zusammengestellt.

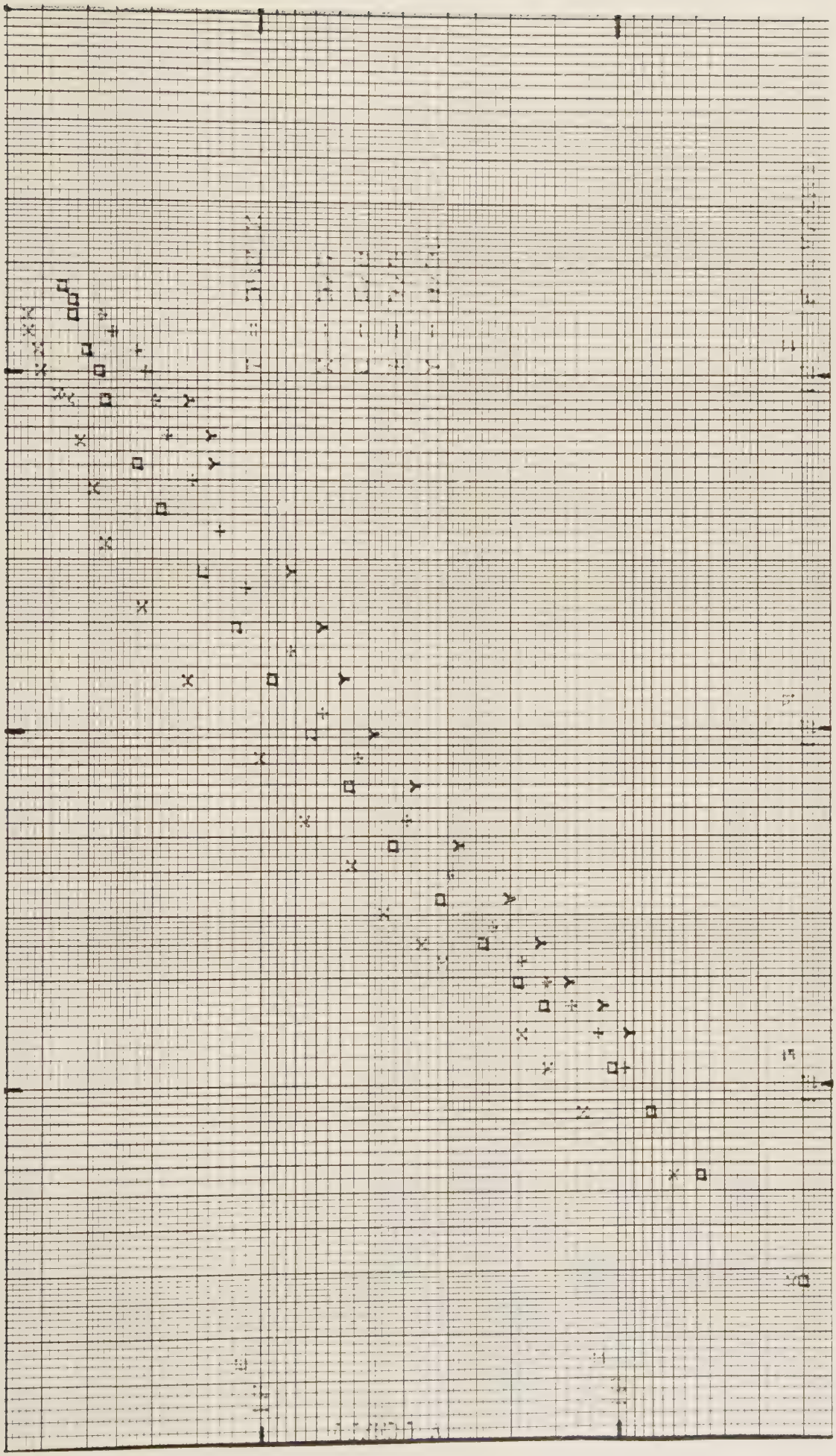


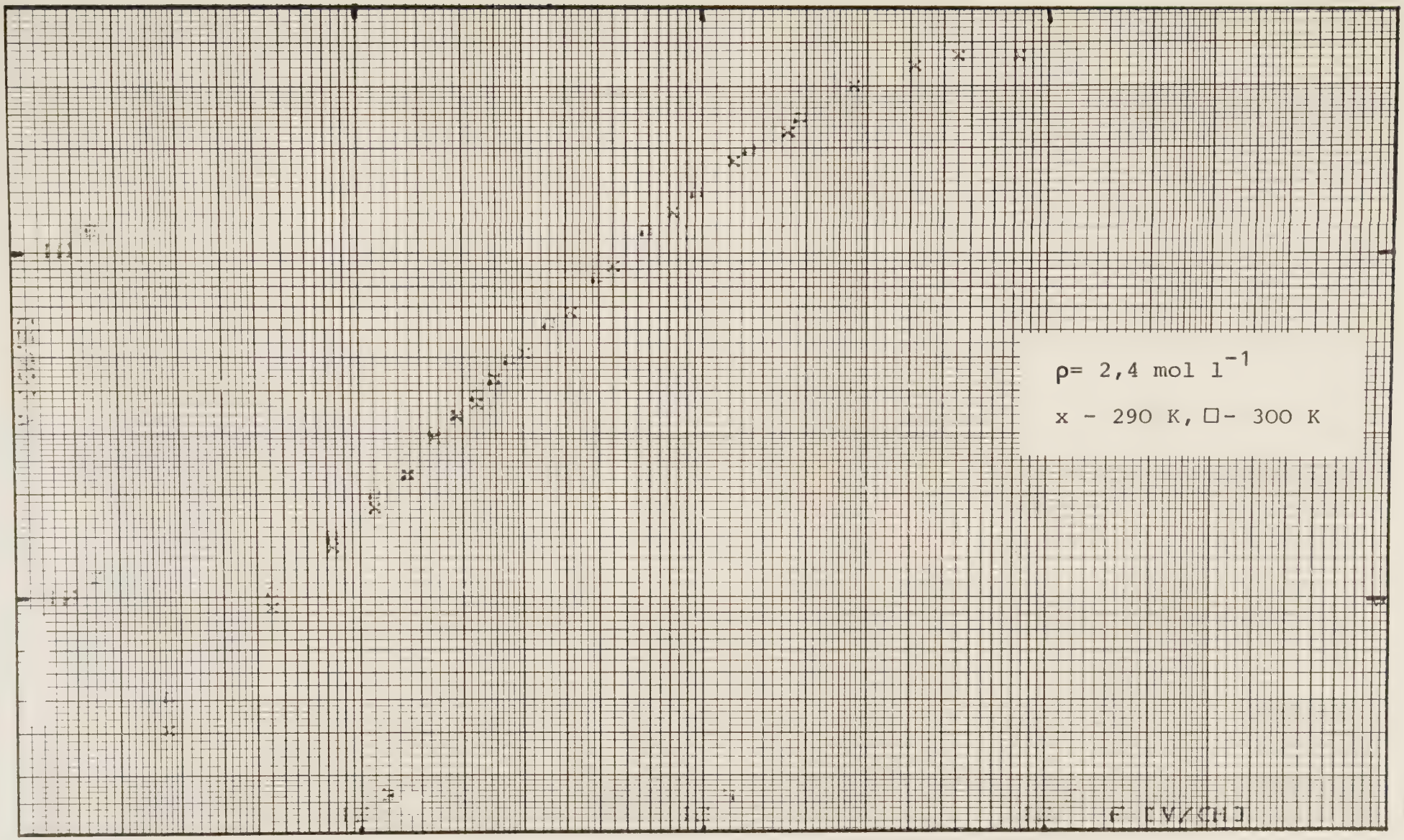


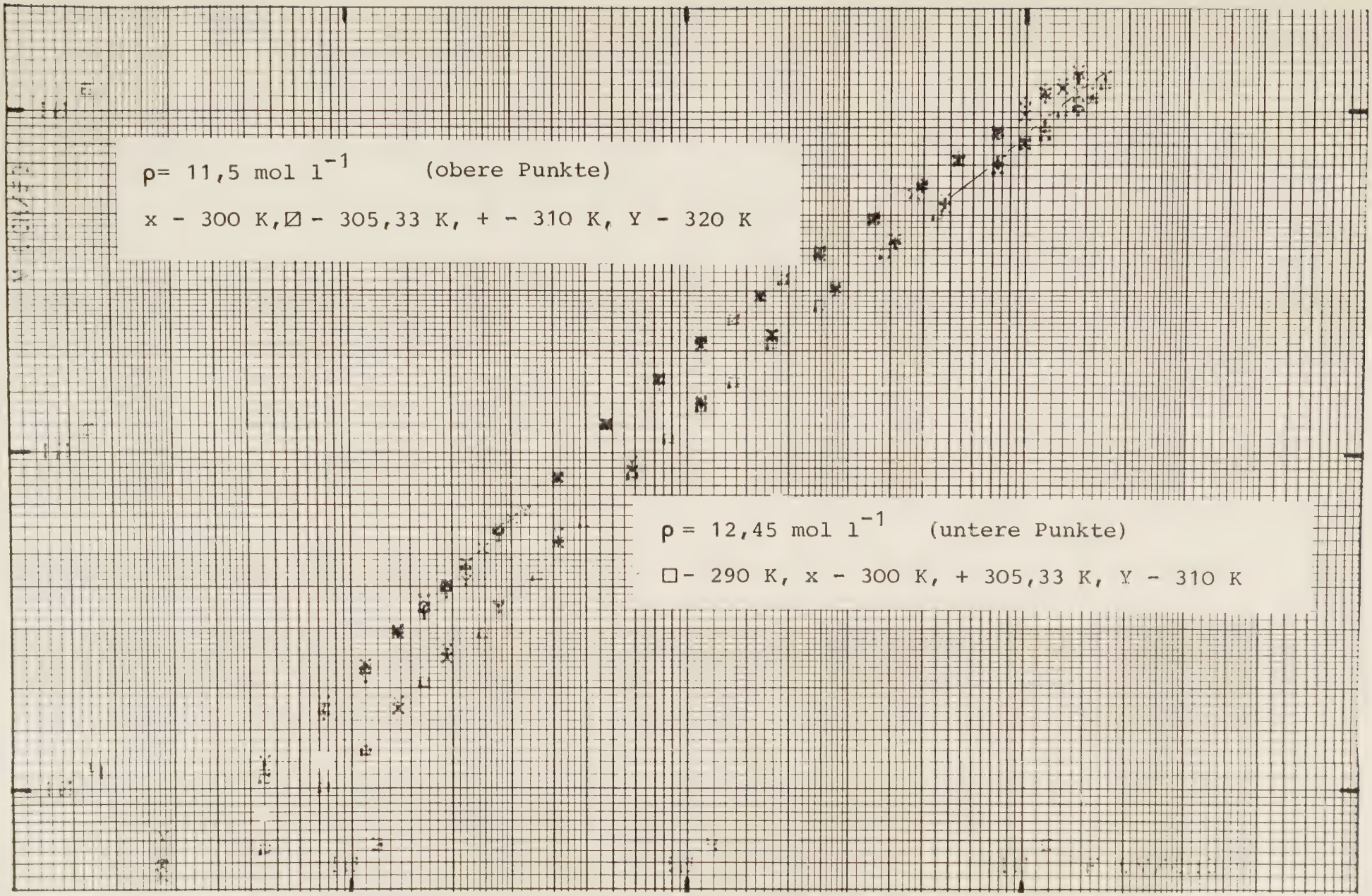



* Einsetzstrecke beibehalten






ρ= 2,4 mol l^{-1}
x - 290 K, □- 300 K
f [V/CH]


ρ= 11,5 mol l^{-1} (obere Punkte)
x - 300 K, ⊠ - 305,33 K, + - 310 K, Y - 320 K
ρ = 12,45 mol l^{-1} (untere Punkte)
□ - 290 K, x - 300 K, + 305,33 K, Y - 310 K

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1976 bis Dezember 1979 am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie, durchgeführt.

Herrn Privatdozent Dr.W.F. Schmidt danke ich aufrichtig für die Vergabe des Themas, das fördernde Interesse an seiner Durchführung, viele anregende Diskussionen sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Prof.Dr.W.v. Oertzen sei für die Übernahme des Koreferats der Arbeit sehr gedankt.

Herrn Dr.E.E. Koch und Herrn Dr.U. Hahn vom DESY Hamburg gilt mein besonderer Dank für die Ermöglichung der Photoionisationsmessungen am dortigen Synchrotronstrahlenlabor, die sie durch gute Kooperation förderten.

Besonders verbunden bin ich Herrn Dr.G. Bakale, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (USA), der mich in die Kunst der Probenpräparation einführte und mir während seiner Gastforschertätigkeit am Institut stets als bereitwilliger Diskussionspartner zur Verfügung stand. Ebenso danke ich Herrn Prof.Dr.A.O. Allen vom Brookhaven National Laboratory, Long Island (USA), sowie Herrn Prof.Dr.H.Tagashira von der Hokkaido University, Sapporo (Japan), mit denen ich während ihrer Gastaufenthalte zahlreiche fruchtbare Gespräche führen konnte.

Herrn Dr.G. Beck (HMI) bin ich für viele nutzbringende Diskussionen zum Thema Hochfrequenztechnik und für seine Anregungen zum Entwurf der Meßzelle dankbar. Herrn Dr.J. Lilie danke ich für seine Unterstützung bei der elektronischen Datenerfassung und die Überlassung einiger Rechenprogramme.

Mein Dank gilt ferner Herrn H. Moegelin von der Bereichswerkstatt für seine stets bereitwillige Unterstützung sowie Herrn E. Klose von der Zentralwerkstatt für die fachmännische Herstellung der Meßzellenkoaxialadapter.

Frau G. Snoei sei herzlich für ihre einsatzbereite Hilfe bei der redaktionellen Fertigstellung dieser Arbeit gedankt.

Lebenslauf

12.5.1947	geboren in Vilsendorf, Kr. Bielefeld
1958-1966	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Bielefeld
1967-1968	Wehrdienst
1968-1970	Physikstudium an der RWTH Aachen
1970	Wechsel an die FU Berlin
1970-1971	einjähriger Studienaufenthalt am Physics Department des Imperial College London
1975	Diplomprüfung nach Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema: "ESR-Untersuchungen der Elektronenspinpolarisation am periodisch angeregten Triplettzustand des Anthracens, Acridins und Phenazins bei 85K", durchgeführt am Institut für Molekülphysik der FU Berlin
seit 1976	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie
1976	Heirat